

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
KÖZLEMÉNYEI

7. KÖTET

1-2. SZÁM

1959

BUDAPEST

R E P O R T S
of the
CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS
of the
Hungarian Academy of Sciences

Vol.7.

1959

No. 1-2

C O N T E N T S

	Page
1. L.Imre: The Producing of Carrierfree Radioisotopes. Fundamental Principles II	3
2. F.Molnár: The Producing of Carrierfree Radioisotopes III. Model Experiments for Producing Carrierfree or High Specific Activity Fe-59	22
3. F.Molnár: The Producing of Carrierfree Radioisotopes IV. Model Experiments for Producing Carrierfree S-35..	29
4. J.Molnár: The Producing of Carrierfree Radioisotopes V. The Electrolythic Method	37
5. B.Tóth: The Producing of Carrierfree Radioisotopes VI. The Method of Solid Solutions	45
6. G.Tóth: The Producing of Carrierfree Radioisotopes VII. On the Adsorption of J-131 on Pt Electrode Surfaces..	59
7. Gy.Almássy, M.Ördögh and B.Hadobás: Complementary Data to the Chromatography of Thorium. Separation of Thorium on Paper and on Cellulose Column	67
8. M.Ördögh: Determination of Small Quantities of Uranium by Chromatographic Column Separation	76
9. P.Patóh and A.Schneer: On the Producing of Complex Compounds of Uranium Used as Thin Layers	80
10. M.M.Pavljuksenko: On the Reactions Occurring at the Phase Boundaries	86

Editor:

E. F e n y v e s

Editorial Board:

Á.Bardócz, J.Erő, I.Kiss, T.Mátrai, J.Mertz, Zs.Náray, L.Pál

Publisher: Central Research Institute for Physics

P.O.B. 49. Budapest 114.

KÖZPONTI FIZIKAI INTÉZET III. sz. KÖNYVTÁRA
leltárba v. F. 1175 sz. a. ant.
Budapest, 1960. év június hó 30. én

fenyves

S u m m a r i e s

1. The Producing of Carrierfree Radioisotopes. Fundamental Principles II.

L. Imre

The thermodynamics and kinetics of the adsorption process are discussed with the purpose of making use of the known principles governing adsorption, for the producing of carrierfree radioisotopes. Theoretical knowledge of this kind can be used partly directly /producing isotopes by adsorption methods/ partly indirectly /determining the reaction rate in electrolytic processes/. A new view-point is introduced into the thermodynamical considerations by showing the possibility to apply methods of statistical mechanics for the calculation of the free enthalpy of the interfacial intermediary layer and to compare the results thus obtained to those of Gibbs' classical /formal/ thermodynamics.

In addition to other informations, the synthesis of the above two methods led to the knowledge that adsorption may be distinguished from ion exchange processes even methodically and the properties of adsorptive isotopes can be recognised also in carrierfree substances. We succeeded to follow the kinetics throughout the whole electrolysis of carrierfree radioisotopes, considering in particular asymmetrical electrode systems which proved to be very advantageous in production practice, and the working conditions could be deliberately improved.

2. The Producing of Carrierfree Radioisotopes III. Model Experiments for Producing Carrierfree or High Specific Activity Fe-59

F. Molnár

Anion exchange separation of Fe/III/ and Co/II/ has been studied in hydrochloric medium. It was found that micro quantities of Fe/III/ can be separated from both micro - and macro-quantities of Co/II/ by applying anion exchange resin. By this method Fe-59 of high specific activity can be produced. Further experiments are required to show whether it is suitable for the preparation of Carrierfree samples.

3. The Producing of Carrierfree Radioisotopes IV. Model Experiments for Producing Carrierfree S-35

F. Molnár

In our experiments FeCl_3 has been used as target material. The possible chemical yield of S-35 and the removal of P-32 out of the system were studied and the experimental technics are described.

4. The Producing of Carrierfree Radioisotopes V. The Electrolythic Method
J.Molnár

The electrolythic separation of Cu-64, Po-210, Ag-111 from the suitable target materials has been studied. In the electrochemical procedures the asymmetric electrode system suggested by L.Imre was used and technics for the producing of carrierfree Cu-64 and Ag-111 have been developed.

5. The Producing of Carrierfree Radioisotopes VI. The Method of Solid Solutions
B.Tóth

Fundamental research has been carried out in order to produce carrierfree Ba-140 and Sr-89,-90 and the results obtained by the study of the statistical thermodynamics in solid solutions are given here.

6. The Producing of Carrierfree Radioisotopes VII. On the Adsorption of J-131 on Pt Electrode Surfaces
G.Tóth

The adsorption of carrierfree J-131 isotopes on Pt surfaces and their electrolythic deposition have been studied. The aim of these experiments was partly to develop a procedure for producing J-131 and J-132 from fission products possibly without the drawbacks of the distillation method /relatively small yield, frequent sulphate impurities and low specific activity per unit volume/ partly to study the mechanisms of the adsorption and the electrolythic deposition of carrierfree radioactive iodine. The knowledge of this mechanisms would permit to determine in any mixture, for instance in fission products containing several kinds of radioactive isotopes, the presence of any of the radioactive iodines. An attempt is made on the basis of the experimental results to interpret theoretically the different electrochemical behaviour of microscopic and macroscopic quantities of iodine.

7. Complementary Data to the Chromatography of Thorium. Separation of Thorium on Paper and on Cellulose Column
Gy.Almássy, M.Ördögh and B.Hadobás

The operating conditions for the separation of thorium on paper and on cellulose column have been investigated. The deficiencies of the anhydrous ether nitric acid solution are shown. Our assumption that the observed discontinuities in the spot or stripe are due to Freundlich type isotherm is proved by empirical equations. The optimum composition of the solvent used for separation has been determined. It is prepared as follows: 100 ml 8N nitric acid is mixed with 100 ml ether for 10 minutes. Upon separation of the two phases the organic phase is used. Elution in

this solvent gives an R_f value amounting to 0,9 in thorium paper chromatography and the process is not affected by the presence of phosphate only the spot becomes somewhat elongated. For the separation on column only 100 ml of solvent are required whereas using an anhydrous solvent, about 350 ml are necessary for the complete elution of thorium. Here also, the presence of phosphate does not influence the process.

8. Determination of Small Quantities of Uranium by Chromatographic Column Separation

M.Ördögh

The cellulose column chromatography method applied by Burstall and his coworkers has been used to determine very small quantities /2-3 mg/ of uranium. Upon separation the uranium was titrated with about 0,005 n ammonium vanadate measuring solution in sulfuric acid medium using N-phenylantranilic acid as indicator.

9. On the Producing of Complex Compounds of Uranium Used as Thin Layers

P.Patóh and A.Schneer

Uranium compounds which do not dissolve easily in water but are of good solubility in organic solvents and can be sublimated in vacuum, were produced. U/IV/ compounds were found to be the most suitable for sublimation. We obtained U/VI/- complexes also in pure form and we plotted the absorption curve for its acetylacetonate and thenoyltrifluoracetate complex compound remaining unchanged even in solution in the presence of air.

10. On the Reactions Occurring at the Phase Boundaries

M.M.Pavljuksenko

A new method is proposed for classifying the types of heterogeneous reactions occurring at the phase boundaries. An explanation is given of the phenomenon that above reactions always take place on the surface of solids and not inside them.

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
K Ö Z L E M É N Y E I

Bardócz Árpád, Erő János, Kiss István, Mátrai Tibor, Mertz János,
Náray Zsolt és Pál Lénárd

közreműködésével szerkeszti

Fenyves Ervin

7.kötet

1959

1-2.szám

T A R T A L O M J E G Y Z É K

	Oldal
1. Imre Lajos: Hordozómentes radioaktív izotópok előállításának elvi alapjai II	3
2. Molnár Ferenc: Hordozómentes radioaktív izotópok előállítása III. Modellkísérletek nagy fajlagos aktivitású és hordozómentes Fe-59 előállítására.....	22
3. Molnár Ferenc: Hordozómentes radioaktív izotópok előállítása IV. Modellkísérletek hordozómentes S-35 előállítására	29
4. Molnár József: Hordozómentes radioaktív izotópok előállítása V. Hordozómentes radioaktív izotóp-készítmények előállítása az elektrolízis módszerével	37
5. Tóth Béla: Hordozómentes radioaktív izotópok előállítása VI. Radioaktív izotópok előállítása szilárd oldatok módszerével	45
6. Tóth Géza: Hordozómentes radioaktív izotópok előállítása VII. A J-131 atomfajta adszorpciója Pt-elektrod felületeken	59
7. Almásy Gyula, Ördögh Mária és Hadobás Béla: Adatok a tórium kromatográfiájához. A tórium elválasztása papíron és cellulóze oszlopon	67
8. Ördögh Mária: Kismennyiségű urán meghatározása cellulóze oszlop kromatográfiás elválasztás segítségével..	76
9. Patóh Piroska és Schneer Anna: Urán-komplexek előállítása vékony rétegek készítésének céljára	80
10. M.M.Pavljucsenko: A fázishatárokon végbemenő reakciókról ...	86

-.-

Technikai szerkesztő: Stancsich Györgyné

HORDOZÓMENTES RADIOAKTIV IZOTÓPOK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK ELVI ALAPJAI

II.

Irta: Imre Lajos

Magkémiai Osztály

Összefoglalás

Szerző a jelen dolgozatban az adszorpció termodinamikáját és kinetikáját tárgyalja abból a szempontból, hogy miképpen hasznosíthatók az adszorpció elemi folyamataira vonatkozó elvi ismeretek a hordozómentes radioaktív atomfajták termelésében egyfelől közvetlenül /adszorpciós eljárások módján/, másfelől pedig közvetve /mint az elektrolízis folyamatainak sebesség-meghatározó részlegei/. Az itt kifejtett termodinamikai tárgyalásban döntő és teljesen új szempont a határfelületi átmeneti réteg szabadentalpiájának statisztikus-mechanikai kiszámítására való utalás, valamint az ilyen számítások eredményeinek a Gibbs-féle klasszikus /formális/ termodinamikával való összekapcsolása.

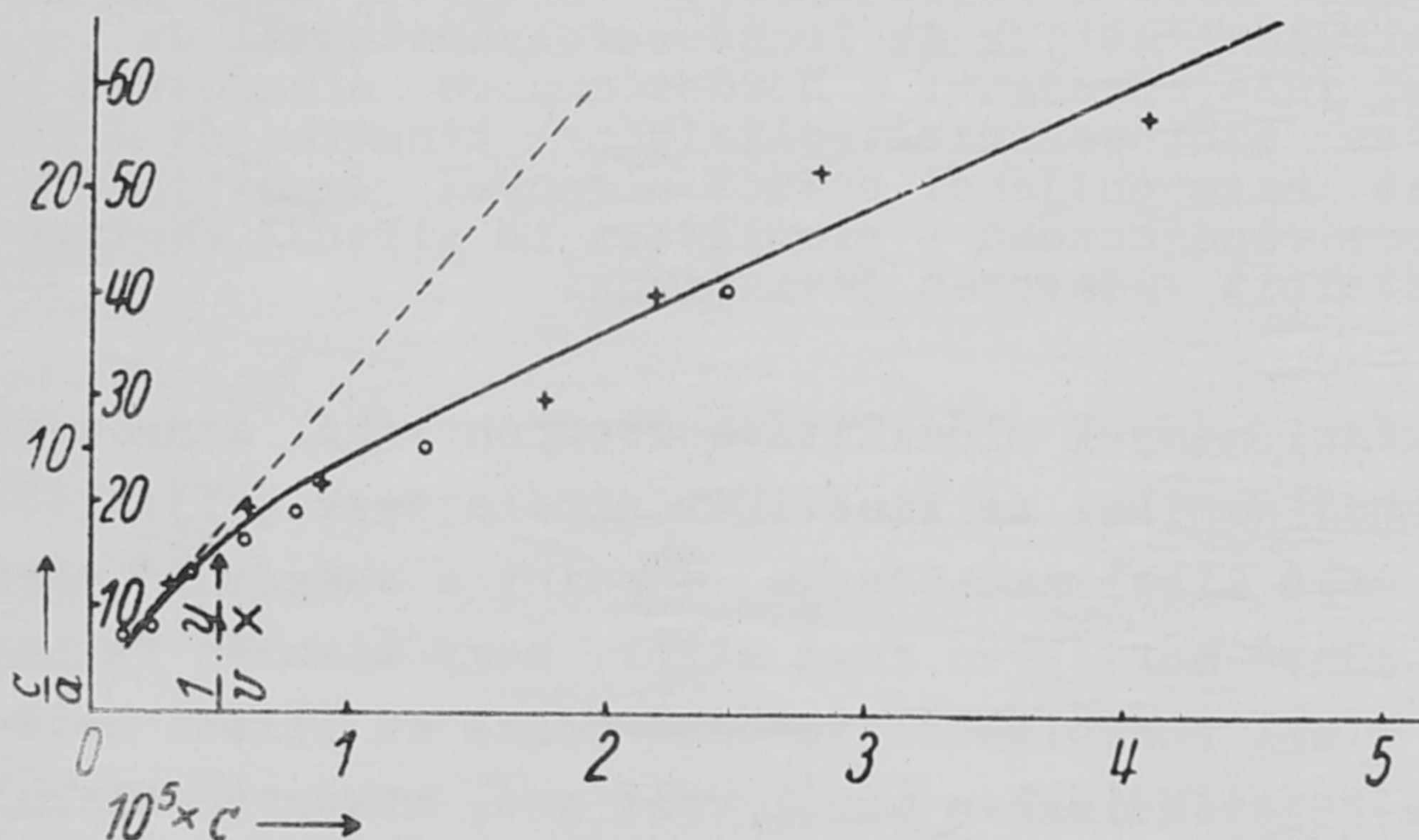
E szintézis egyebek közt arra a felismerésre vezetett, hogy az adszorpciót módszertanilag is elkülöníthetjük az ioncserefolyamatoktól és hogy az adszorptív-atomfajta elemi tulajdonságait a hordozómentes állapotban is felismerhetjük. A hordozómentes izotópok elektrolízisének kinetikáját - különösen a termelési gyakorlat szempontjából számos előnnyel együttjáró aszimmetrikus elektródrendszerre vonatkozóan - elméletben is sikerül végigvethetnünk és a munkamenet feltételeit tudatosan javítanunk.

A radioaktív izotop-készítmények előállítása szempontjából számbavehető heterogén folyamatok termodinamikai és kinetikai elméletének teljesítő-képessége és a gyakorlatban való alkalmazhatósága - amint e beszámoló első részében is hangsúlyoztuk - döntő mértékben függ attól, hogy tisztán felismerjük, miféle határfelületi elemi reakciókból tevődik össze az illető heterogén folyamat. A megelőző fejtegetéseinkben arról volt szó, miképpen alakul valamely heterogén rendszer állapotának vagy állapotváltozásainak elméleti képe, ha azt tételezzük fel, hogy a mértékadó elemi vegyfolyamatok közvetlen határfelületi ioncserefolyamatok; nem tárgyaltuk azonban részletesen azt a kérdést, hogy miről ismerjük fel az ioncserefolyamatokat, illetve hogy miképpen különböztetjük meg ezeket a folyamatokat a másiktól, ugyancsak mértékadó határfelületi elemi folyamattól, az adszorpciótól. Már pedig ilyen megkülönböztető kritériumra szükségünk lehet, ha azokat a heterogén folyamatokat is meg akarjuk érteni, melyek lezajlását - ésszerű föltevéseink szerint - határfelületi adszorpciós jelenségek szabják meg. Az egyszerű típusú kémiai adszorpciós folyamatokon kívül ebbe a kategóriába kell sorolnunk számos elektródfolyamatot is, noha ez utóbbiaknál az adszorpción kívül egyéb részlet-folyamatok is közrejátszanak. A mostani alkalommal a heterogén rendszereknek ezt a két fő-típusát tekintjük át elméleti szempontból.

1. A kémiai adszorpció folyamatok termodinamikája

Az "adszorpció" kifejezésnek a szakirodalomban való használata nem egyértelmű: igen sűrűn alkalmazzák ezt a szót olyan határfelületi folyamatok megjelölésére is, melyekről ma már biztosan tudjuk, hogy lényegileg ioncseréfolyamatok, vagy egyéb, olyan jelenségek, melyeknek alig van valamelyes köze az adszorpcióhoz. Ezt a fogalmi zavart az a körülmény okozza, hogy ez idő szerint kevés olyan, egyszerű módon kezelhető kísérletes módszert ismerünk, amely alkalmasnak látszik a határfelületi elemi vegyfolyamatok különböző típusainak felismerésére és egymástól való elkülönítésére. Csak az ún. saját-ionos rendszereket ismerjük ebből a szempontból oly mértékig, ahogyan a beható termodinamikai fejtegetéshez szükséges. Saját-ionos rendszerben ui. - fázisegyensúly feltételei mellett - csakis adszorpció okozta koncentráció-eltolódás állhat elő, tehát az oldat ionkoncentrációjának kísérletileg megmérhető csökkenése közvetlenül megadja az adszorpció mértékét. Ha viszont az oldatot az oldott ionok valamely radioaktív izotopjával nyomjelezzük, akkor e nyomjelző radioaktív atomfajta koncentráció-csökkenése az adszorpció és a határfelületi ionkicserélődés együttes mértékét adja meg. A két, egy-

mástól független kísérleti meghatározás adatainak összevetése után, egyszerű számítás-
sal kapjuk meg mindkét fajta határfelületi jelenség számszerű adatait. Ezen adatok birtokában meg is szerkeszthetjük az izotermákat mind az adszorpcióra, mind pedig a kicserélődésre vonatkozóan; a mellékelt 1. ábra egy-egy ilyen izotermát mutat be a $\text{PbCrO}_4\text{-Pb}^{++}$ rendszerre vonatkozóan/ olyképpen,



1. ábra

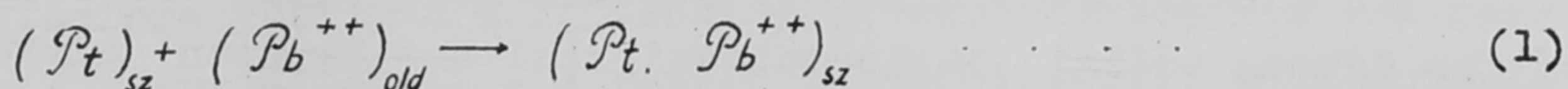
Az adszorpció és a határfelületi ioncseréfolyamat szimbólája a $\text{PbCrO}_4\text{-Pb}^{++}$ rendszerben. /
ooo valóságos adszorpció
+++ kicserélődés

hogy az abszcisszán az adszorptív-ionfajta egyensúlyi koncentrációértékei (c) vannak feltüntetve, az ordinátán pedig az eloszlási együtthatók ($a = \frac{\text{adszorbeált ion mennyisége}}{\text{oldat térfogatának (V) reciprokjával szorozva}}$, amint ezt a Langmuir-féle izoterma-egyenlet előírja [1]. Az ábra úgy van szerkesztve, hogy az adszorpció izoterma ordináta-értékeit egyazon tényezővel (7,5-del) elosztottuk: amint látjuk, a két izoterma így teljesen fedl egymást. Ez más szóval annyit jelent, hogy a határfelületi ioncseréfolyamatokra ugyanúgy alkalmazhatjuk a Langmuir-féle izoterma-egyenletet, mint az adszorpcióra, azzal a különbséggel, hogy az adszorpció aktivcentrumok számértéke más (a jelen esetben hozzávetőlegesen 7,5-ször ki-

sebb), mint a kicserélődésre vonatkozó aktivcentrum-szám. Egyébként azonban sem az izoterma alakjára, sem a folyamat sebességére nézve nem találtunk lényeges, kísérletileg jól meghatározható különbséget a kétfajta jelenség között. Alig kétséges, hogy lényegileg ugyanez a helyzet az idegen-ionos rendszerekben is, bár ezt közvetlen kísérletekkel bizonyítani ez idő szerint nem tudjuk, mert az idegen-ionos rendszerekben az adszorpciót nem sikerül úgy (önmagában) megmérnünk, mint a saját-ionos rendszerekben. (Idegen-ionos rendszerben elvileg lehetséges az ioncserefolyamat révén a felületről az oldatba kiszorított rács-ionok koncentrációjának, s ezáltal az ioncsere mértékének meghatározása, de csak ha már analitikailag is mérhető adszorptívion-mennyiségek vannak jelen s akkor is csak bizonyos fenntartásokkal.) Az adszorpció termodinamikai tanulmányozásához tehát célszerű olyan rendszert választanunk, melyben semmiképpen sem fordulhat elő ioncserefolyamat. A következőkben a $Pt-ThB^{++}(Pb^{++})$ rendszert választjuk ilyen modell-rendszer gyanánt; a szilárd platina-rács Pt-atomjairól ui. semmiképpen sem gondolhatjuk el azt, hogy a vizes Pb^{++} -oldat ionjaival történő kölcsönhatások eredményeképpen mint Pt^{++} -ionok oldatba menjenek: a határfelületi kölcsönhatás ebben a rendszerben csakis adszorpció lehet.

Az adszorpció termodinamikájáról lévén szó, kézenfekvőnek látszik az a munkamódszer, hogy a fázishatáron kialakuló eloszlási állapotnak csak a végső, egyensúlyi számértékére terjesszük ki a figyelmünket; munkatársaimmal együtt magam is ezt a munkamódszert követtem régebben, amíg a tapasztalatok sokasága fel nem ismertette velünk azt, hogy a határfelületi termodinamika lényegéhez közelebb juthatunk a kinetikai vizsgálatok oldaláról. Vegyük tehát szemügyre mindenekelőtt azokat a tanulságokat, melyekhez az adszorpció időbeli lefutásának analízise révén eljuthatunk.

Az általánosan elterjedt felfogás értelmében az adszorpciót az alábbi (1) szkéma szerint kell felfognunk:



és ha a Pb^{++} -ionok koncentrációja végtelen kicsiny (vagyis ha csak ThB^{++} -ionok vannak jelen az oldatban mint Pb^{++} -ionok), akkor a folyamatnak kinetikailag elsőrendűnek kellene lennie. Azt is könnyű belátni, hogy e felfogás szerint a kinetikai egyenletet a következő módon kellene elgondolnunk:

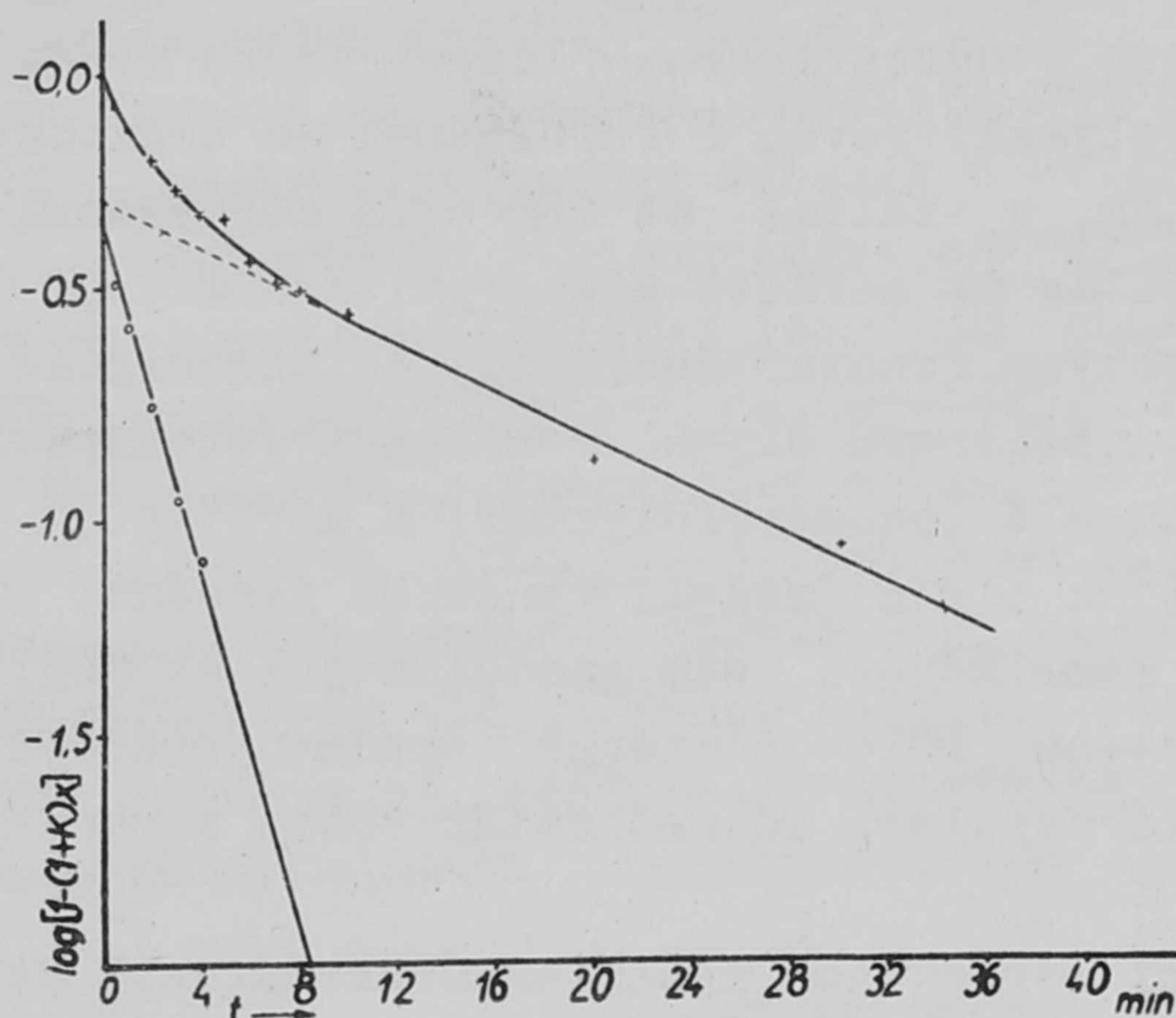
$$\frac{dx}{dt} = \frac{D \cdot \Delta F}{\Delta l} \cdot \frac{1}{V} \left[1 - (1 + K)x \right] \quad (2)$$

vagy pedig így:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D \cdot \Delta F}{\Delta l} \cdot \frac{1}{V} \cdot q \left[1 - (1 + K)x \right] \quad (3)$$

ahol $x = (Pt.Pb^{++})$ (= adszorbeált mennyiség - a %-ok számértékének $\frac{1}{100}$ -ad-részeiben kifejezve - a tetszésszerű t időpillanatban), $K = \left(\frac{1-x}{x} \right)_{\infty}$ (=adszorpció eloszlási együttható), D = a Pb^{++} -ionok diffúziós együtthatója a szilárd ΔF felülethez tapadó, Δl vastagságú adhéziós folyadékrétegben, V = az oldat térfogata, q = egynél általában kisebb számértékű tényező ("kinetikai

tényező"). Akár a (2), akár a (3) egyenlet érvényét tételezzük fel, az $[1-(1+K)x]$ mennyiségek logaritmusainak mint a (t) idő lineáris függvénye értékeinek egyenest kellene szolgáltatnia. Ezzel szemben a valóság az, hogy az említett értéksorozat grafikonja nem egyetlen logaritmikus egyenesből áll, hanem a 2. ábrán jelzett tipikus görbének megfelelő, bonyolultabb függvény-



2. ábra

A határfelületi átmeneti réteg kialakulásának és a stacionárius állapotú adszorpciónak egymástól való elkülönítése a Pt-ThB⁺⁺-rendszerben

kapcsolatra utal [2]. A 2. ábra analízise révén két, egymástól lényegesen különböző számértékű (gyakran még nagyságrendben is különböző) sebesség jelenlétét állapíthatjuk meg: a folyamat nagy sebességgel indul, majd fokozatosan lelassul, míg néhány perc alatt a sebességnek egy jól meghatározott, alsó határértékéhez érünk, mely azután a végső egyensúly eléréséig állandó marad. Az első, nagyobb (kezdeti) sebesség a (2) egyenletnek felel meg, a végső, kisebb számértékű sebesség pedig a (3) egyenletnek. E két fajta sebesség valóságos létezésének, egymás utáni sorrendjének és egymásba való átmenetének a kvalitatív ténye, ezentul pedig

az egymással való kvantitatív kapcsolata terelte rá a figyelmünket olyan, általános jellegű határfelületi problémákra, melyek megoldásától egyebek közt az adszorpció termodinamikájának újszerű alapvetését is reméljük.

Az adszorpciós folyamat kezdeti nekifutását és fokozatos lelassulását az összes eddigi tapasztalatainkkal összhangban olyképpen magyarázhatjuk, hogy a felületen ütköző ion nem "végtelen nagy" sebességgel (egyetlen rezgés időtartama alatt) "zuhan bele" a szilárd fal atom-közösségébe (kémiai adszorpciós vegyület létrejötte útján), hanem általában úgy, hogy a határfelületi rácserők tartományába érkezvén, előbb aperiódikus-anharmónikus rezgések hosszabb sorozatán keresztül közeledik a szilárd falhoz, míg egy bizonyos (r_k) kritikus távolságot elér, ahonnan azután már tényleg igen gyorsan átugrik a végleges kémiai adszorpciós kötés állapotába. Mivel az aperiódikus-anharmónikus rezgések állapota nem végtelen rövid időtartamu, ezért az adszorpciós folyamat megfordíthatósága folytán visszaoldódó (deszorbeálódó) és a folyékony fázis felé ugyancsak aperiódikus-anharmónikus rezgések útján közeledő részecskék valamint az előbb jelzett módon rezgő, adszorbeálódó részecskék együttes halmaza a folyamat megindulásának pillanatától kezdődően monoton növekvő halmaz lesz, egy bizonyos jól definiált részecske-szám eléréséig, mely utóbbi aztán az egész folyamat stacionárius állapotára lesz jellemző. Az így kialakult, az aperiódikus-anharmónikus rezgések állapotában

lévő, de még (illetve már) nem teljesen dehidratált, a kémiai (Langmuir-féle) adszorpciós kötéstől eltérő mozgásállapotú, átmeneti részecske-halmaz, a határfelületi átmeneti réteg, mint statisztikusan összetartozó halmaz, az ozmózisnyomásra emlékeztető, gátló hatást fejt ki a szilárd falhoz diffundáló újabb adszorptív-ionokra, tehát ezek adszorpció-sebessége lecsökken. Ennélfogva a sebesség csak a folyamat elején éri el a (2) egyenlet jobboldalán felírt, maximális (Nernst-féle) számértéket (mert a folyamat elején a sebesség-gátló átmeneti réteg még nincs jelen), de amint a folyamat stacionárius-sá válik (vagyis az átmeneti réteg quasi-egyensúlyi összetétele kialakul), az átmeneti réteg belső szerkezete, statisztikus-termodinamikai állapota szabja meg, hogy a felület felé áramló adszorptív-ionok mekkora törtrésze adszorbeálódik és hogy az egyes elemi adszorpciós folyamatok a szilárd falnak mely részein (aktivcentrumain) mennek végbe. Az átmeneti réteg koncepciója - mint látjuk - új megvilágításba helyezi a határfelületi aktivcentrumok fogalmát is, meg a folyamat aktiválási energiájának fogalmát is. Ezek viszont olyannyira jellemzőek az illető határfelületi jelenségekre, hogy aligha túloznak, ha azt mondjuk: az adszorpció termodinamikája jelentős részletében az átmeneti rétegek termodinamikájával adva van. Most tehát mindenekelőtt az átmeneti rétegek általános termodinamikai jellegzetességeire fordítjuk a figyelmünket.

Amit az imént szavakban elmondottunk, azt pontosabban, kvantitatív egyenletek módján is kifejezhetjük. Az evvel kapcsolatos elméleti megfontolások részleteit mellőzvé, a számítások alábbi eredményeit idézem. Az aperiódikus-anharmónikus rezgőmozgás állapotában a szilárd faltól tetszésszerinti (r) távolságban lévő adszorptív-ionnak a falhoz való közeledési sebessége ilyen számértékű (első közelítésben) [3]:

$$\bar{f} \approx - \frac{1,5 \pi \eta R}{m} \left(1 - 2 \frac{A''}{A'} \right) \cdot r = a, \quad r \quad (4)$$

ahol η = a folyadékfázisra jellemző belső surlódási együttható, R, m = a rezgő ion sugara, ill. tömege, A' és A'' = a rezgés harmonikus ill. anharmónikus összetevőjének maximális amplitudója. Egyszerű számítással - melynek részleteitől azonban e helyen el kell tekintenünk - beláthatjuk azt, hogy ha csak a (4) egyenlettel jellemzett sebességű (a fal felé irányuló) mozgást végeznének az ütköző részecskék, akkor a tetszésszerinti r helyhez tartozó adszorptívionkoncentráció (c) számértéke az alábbi (5) egyenlet szerint változnék a t idő szerint:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_r = - \frac{\partial}{\partial r} (f'c) = - \frac{\partial}{\partial r} (fc) \quad (\bar{f} = +a, r) \quad (5)$$

Az aperiódikus-anharmónikus rezgésekkel egyidejűen a felületen ütköző adszorptív-részecskék diffúzió-mozgást is végeznek; az ebből származó koncentráció-változást a Fick-féle II. törvény értelmében az alábbi egyenlet adná meg:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \quad (6)$$

(D_1 = diffúziós együttható). Végül számolnunk kell azzal is, hogy a már kémiai értelemben adszorbeált részecskék az adszorbeált állapotban eltöltött bizonyos átlagos élettartam leteltével ismét visszaoldódhatnak, tehát a szilárd faltól az oldat felé történő elemi mozgások együttesét is hozzá kell adnunk az imént ismerttetett mozgásfajtákhoz. Ez a (fugacitás-ból származó) visszaoldódási mozgásfajta az adszorpció folyamat megindulásának pillanatában még elhanyagolható, de mindinkább előtérbe nyomul, amint az adszorbeált mennyiség növekszik; végül az adszorpció egyensúlyban a maximális értéket éri el. Ezt a maximális (\bar{V}_m) visszaoldódási sebességet a számításainkban nyilván egyenlővé kell tennünk a kritikus (r_k) távolságban az aperiódikus-anharmónikus mozgások sokaságának eredőjeképpen az átmeneti rétegből a kémiai adszorpció állapotába átvezető áramlási sebességgel, melynek számértéke ez lesz:

$$(fc)_{r_k} = \frac{1,5 \pi \eta R}{m} \cdot \left(1 - 2 \frac{A''}{A'}\right) \cdot r_k \cdot c_k = \bar{v}_m \quad (7)$$

násfelől viszont az $(fc)_{r_k}$ szorzat számértékét a Fick-féle I. törvény értelmében így is megadhatjuk:

$$(fc)_{r_k} = D' \left(-\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r_k} \quad (8)$$

D' -vel jelölve annak a diffúzió analógiájára elképzelt mozgásnak az együtthatóját, amely mozgást úgy is jellemezhetünk, mint az átmeneti rétegből a kémiai adszorpció állapotba való áthuzódást, vagyis mint az átmeneti rétegnek a belső oldalon (az r_k kritikus távolságnál kisebb távolságokban) történő eltűnése sebességét. Ilyen felfogás alapján az alábbi, közelítő összefüggéssel is számolhatunk:

$$\left(-\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r_k} \approx \frac{c_k}{r_k} \quad (9)$$

és ha a (8) egyenletet a (7) és (9) összefüggés értelmében átalakítjuk, végül is azt kapjuk, hogy

$$D' \approx \frac{1,5 \pi \eta R}{m} \cdot \left(1 - 2 \frac{A''}{A'}\right) r_k^2 \quad (10)$$

Látható, hogy a kémiailag adszorbeált anyagrészlet fugacitásából származó, általános szétterjedési hajlamot formailag a közönséges diffúzió módján vehetjük számításba; ezt a számítást még szabatosabban úgy fogjuk elvégezni, hogy a közönséges diffúzióhoz hozzávesszük a fugacitás okozta látszólagos "diffúziót", vagyis a fenti (6) egyenlet helyett az alábbi, kibővített diffúzió-egyenlettel számolunk:

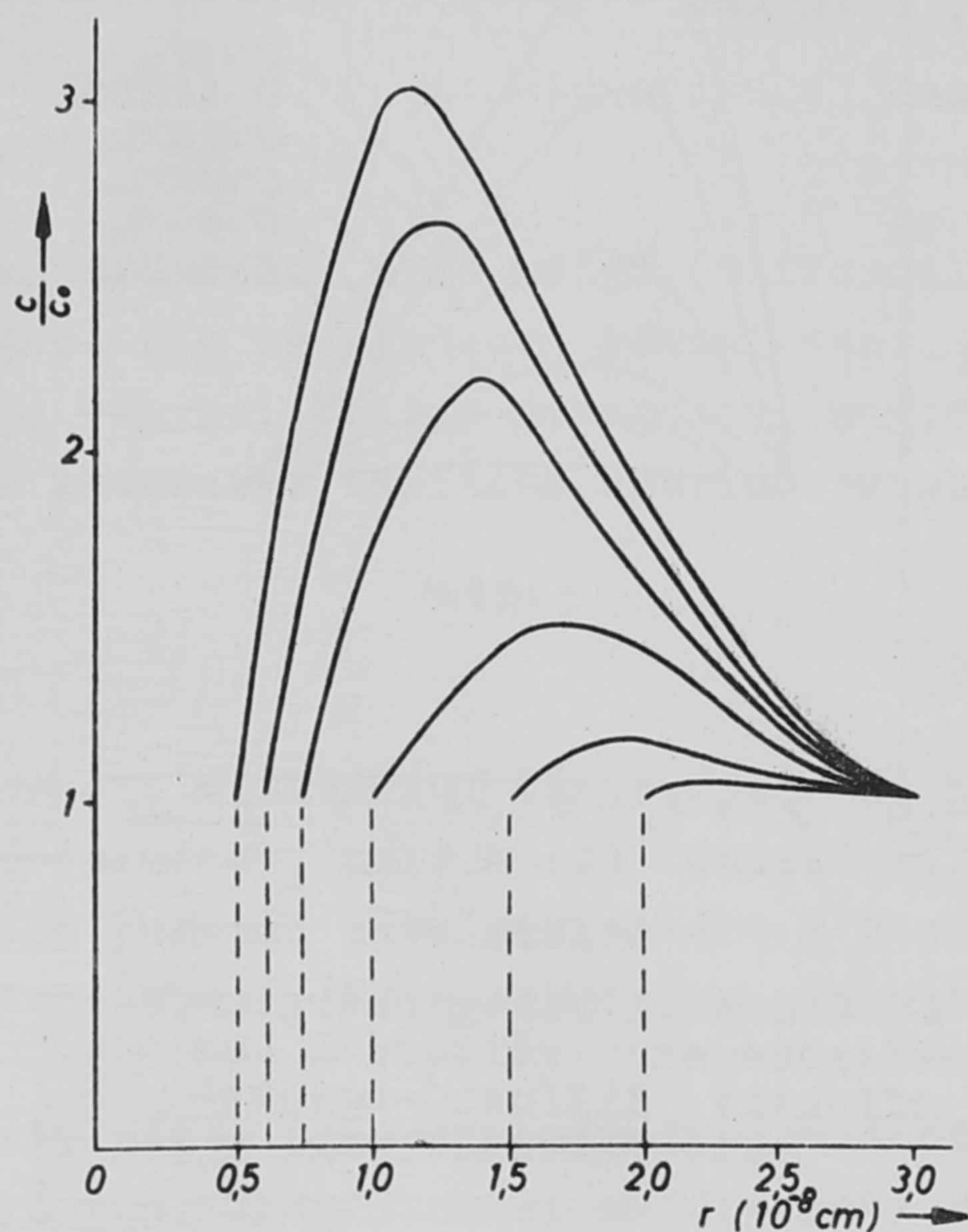
$$\frac{\partial c}{\partial t} = (D_i + D') \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} = D_e \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \quad (11)$$

A D_e mennyiséget az alábbiakban effektív diffúzióegyütthatónak fogjuk nevezni.

Ezek után nincs más hátra, mint a (11) egyenletet hozzáadnunk az (5) egyenlethez, hogy az átmeneti réteg teljes mozgásegyenletét megkapjuk:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r = D_e \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial r} (f c) \quad (12)$$

A (12) egyenletet az adszorpciós egyensúly ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$) feltétele mellett szabatosan megoldhatjuk; a matematikai részletektől e helyen is eltekintünk és csupán a számítások eredményeinek grafikus ábrázolására szorítkozunk [4]. A 3. ábrán a szaggatott vonalak az átmeneti réteg belső határának a szilárd faltól mért távolságát (vagyis a kritikus r_k távolságot) jelzik oly feltétellel, hogy a felületi erők hatástávolsága ($=r_\infty$) 3 Å-egység. (Mellesleg megjegyzem, hogy r_∞ számértékének ez a lerögzítése lényegtelen, mert a tényleges számításokban csak az r_∞ / r_k viszonyszám szerepel. Az átmeneti rétegek itt vázolt elmélete tehát nincs ellentmondásban azzal a kolloidikai Gouy-féle elmélettel sem, amely szerint a határfelületi erők tartománya nem ritkán jóval szélesebb is lehet, mint néhány Å-egység.) Amint látjuk, az átmeneti réteget az jellemzi, hogy a benne lévő adszorptív-részecskék koncentrációja nem egyenletes, hanem olyan, bonyolult függvény-kapcsolatnak megfelelő, amely függvénynek bizonyos (r_m) távolságban maximuma van. E maximum számértéke annál nagyobb (az egyensúlyi c_0 koncentrációhoz képest), minél kisebb az r_k kritikus távolság, vagyis minél hosszabb ideig tart egy részecske aperiódikus-anharmónikus rezgése.

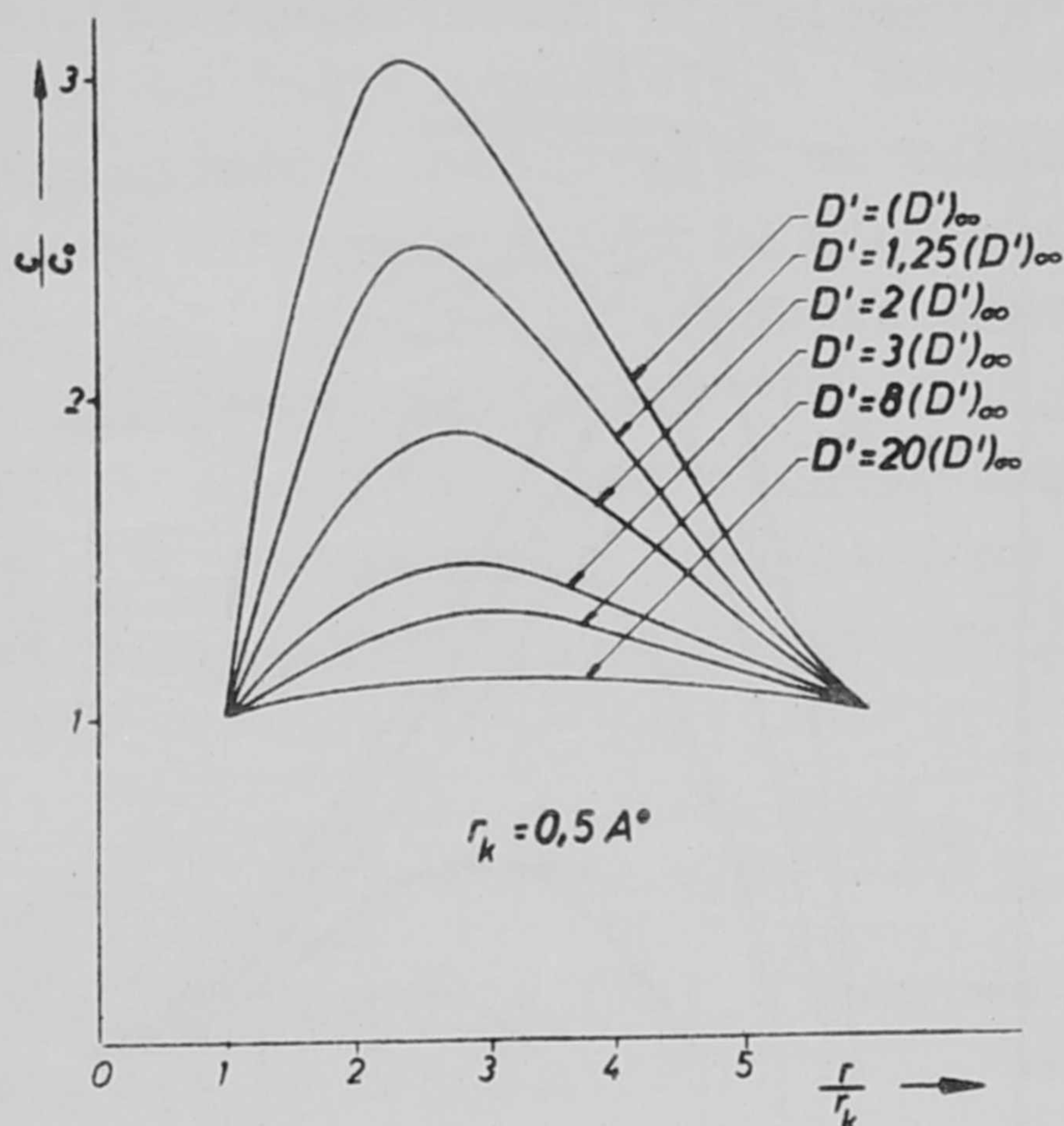


3. ábra

A határfelületi átmeneti rétegben lévő oldott anyag koncentráció-eloszlása (az $\frac{r_k}{r_\infty}$ paraméter szerinti ábrázolásban.)

Mindez már az adszorpciós folyamat stacionárius (a végső egyensúlyi eloszláshoz közelálló) eloszlási állapotára vonatkozik. De átvihetjük az effektív diffúzióegyütthatóval jellemzett számítási módszert a folyamat kezdeti, nem stacionárius állapotára is. Ebben a kezdeti szakaszban a kritikus (r_k) távolság körüli térrészletben a visszaoldódó (deszorbeálódó) anyag mennyiségnek többszöröse "tűnik el" az átmeneti rétegből (azáltal, hogy át megy a kémiai adszorpció állapotába) és ez (a 8. egyenlet álláspontjáról nézve) egyértelmű azzal, mintha az effektív diffúziós együttható (D_e) számértéke az egyensúlyi értéknek (D_e) $_\infty$ a sokszorosára nőtt volna. E gondolat részletes kifejtésének eredményét a 4. ábra szemlélteti [5]. Azt olvashatjuk ki ebből az ábrából, hogy az effektív diffúzió-együttható számértékének fokozatos csökkenésével monoton növekszik az átmeneti réteg koncentráció-maximuma, az egyensúlyi (maximális) érték mint határérték eléréséig. Konkrét számítá-

sok azt is igazolták, hogy e határérték eléréséhez (vagyis a stacionárius állapot eléréséig) néhány percnyi időre van szükség és ez meg is felel a 2. ábrán jelzett tapasztalatoknak - természetesen ha megfontoljuk azt is (amit fentebb már jeleztem), hogy az átmeneti réteg sebesség-gátló hatást fejt ki.



4. ábra

Az átmeneti réteg energiaküszöbének változása az effektív diffúzió-együttható változásával.

Ez utóbbi (sebesség-gátló) hatást pontosabban akkor mérhetjük le, ha az átmeneti réteg energiaküszöb-értékével számot vetünk; ezt a számvetést pedig úgy végezhetjük el, hogy a 3. ábra görbéjével ábrázolt koncentrációeloszlás ismeretében meghatározzuk az aperiódikus-anharmónikus rezgés állapotában lévő részecske-halmaz termodinamikai függvényértékeit. Ha ui. ismerjük a 3. ábrán jelzett koncentrációeloszlási függvényeket, akkor már kiszámíthatjuk e részecskékre vonatkozó állapotösszeget (Q), viszont ebből a szabadentalpia (G_u) számértékére következtethetünk, a statisztikus mechanika ismeretes, alábbi összefüggése (13) értelmében:

$$\xi_u = - R T \ln Q + const \quad (13)$$

Az itt szereplő "const" mennyiséget legegyszerűbben úgy küszöbölhetjük ki, hogy az egyenletet a határfelületi erők ugyanazon tartományára alkalmazzuk azzal a feltevéssel is, hogy minden egyes, a felületre ütköző adszorptív-részecske aperiódikus-anharmónikus rezgések nélkül, egyetlen rezgés időtartama alatt, közvetlenül a rezgés vonalában lévő felületi rácsponton kondenzálódik (ahogy azt a Langmuir-féle adszorpció elmélet feltételezi). Legyen ebben a (Langmuir-féle "ideális") esetben a hatóerők tartományára vonatkozó állapotösszeg: Q_0 , a szabadentalpia-érték pedig

$$\xi_0 = - R T \ln Q_0 + const \quad (13/a)$$

A (13) és (13/a) egyenletek különbsége szolgáltatja azt a szabadentalpia-többletet (ΔG_u), amely a "reális" felületen kialakuló átmeneti rétegre jellemző:

$$\xi_u - \xi_0 = \Delta \xi_u = - R T \ln \frac{Q}{Q_0} \quad (14)$$

A Q és Q_0 állapotösszegek tényleges kiszámítását itt most nem fogjuk tudni elvégezni; erre nincs is szükség, hogy belássuk: a 3. ábrán jelzett bármelyik görbe alatti egész terület (mely a Q összegnek felelne meg) feltétle-

nül nagyobb, mint az ábra ordinátáján (1) számmal jelzett ponton az abszcisszával párhuzamosan húzható egyenesnek az r_k és r közötti részlete alatti terület (amely terület a Q_0 állapotösszeg mértéke). Ennélfogva $Q > Q_0$, tehát $\Delta G_u < 0$. Ez másszóval annyit jelent, hogy az átmeneti réteg keletkezése önként végbemenő folyamat; viszont fordítva: az átmeneti réteg eltüntetéséhez, vagyis a Langmuir-féle "ideális" felület létrehozásához (amelyen minden ütközés kémiai adszorpcióhoz vezetne):

$$A = - \Delta G_u = RT \ln \frac{Q}{Q_0}$$

számértékű munkára van szükség. Ennélfogva a felület felé mozgó (diffundáló) adszorptív-részecskéknek csak az a törtrésze fog ténylegesen kémiai adszorpciót szenvedni, amely ezt a munkát el tudja végezni (pl. az átlagosnál nagyobb kinetikai energiája révén); a statisztikus mechanika tanítása szerint ennek a törtszámnak az értékét így adhatjuk meg:

$$q = \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_u}{RT}\right) = \frac{Q_0}{Q} \quad (15)$$

Ez a (q) tényező lesz tehát a kémiai adszorpció aktiválási tényezője - de nem a klasszikus kinetikai ütközési elmélet értelmében, mert a (q) tényező kifejezésében szabadentalpia szerepel, tehát nem pusztán entalpia, miként a klasszikus elmélet aktiválási tényezője kifejezésében. (Erre egyébként alább még visszatérünk.)

Megközelíthetjük azonban az átmeneti réteg termodinamikai elemzését a körfolyamatok módszerével is, a következőképpen. Induljunk ki az átmeneti réteg nélküli állapotból, vagyis tételezzük fel azt, hogy a szilárd felület minden rácspontja kémiai adszorpciós centrum. (Langmuir-féle "ideális" felület.) Ha az adszorptív koncentrációja (θ) végtelen kicsiny, akkor - a Langmuir-féle izoterma-egyenlet szerint - az egyensúlyi eloszlási hányados számértéke ez lesz:

$$\left(\frac{\theta}{a}\right)_{\theta \rightarrow 0} = \frac{1}{X} \cdot K_a \quad (16)$$

(a = adszorbeált mennyiség, X = felületi rácselemek száma, K_a = az adszorpciós vegyület oldékonysága, vagyis az adszorpciós rendszer egyensúlyi állandója). Ha most megváltoztatjuk a szilárd felület feltételezett "ideális" tulajdonságait és a tényleges "reális" felületet állítjuk elő, akkor az adszorpciós eloszlás hányados számértéke is megváltozik:

$$\left(\frac{\theta'}{a'}\right)_{\theta' \rightarrow 0} = \frac{1}{Z} \cdot K_a \quad (17)$$

illetve ha $a = a'$, akkor

$$\left(\frac{\theta}{a}\right)_{\theta^* \rightarrow 0} = \frac{1}{Z} \cdot K_a \quad (17/a)$$

(Z = adszorpciós aktivcentrumok száma: $Z < X$). Az "ideális" felületről tehát önként deszorbeálódik a megkötött anyag egy részlete, vagyis e változás szabadentalpia-csökkenéssel jár.

E szabadentalpia-csökkenés számértékét úgy kaphatjuk meg, hogy az egész változást a következő részletekben végezzük. Előbb - az "ideális" felületi rácsszerkezet megtartása mellett - végtelen lassan izotermikusan növeljük az oldat térfogatát (V -ről V' -re), amíg az adszorbeált mennyiség a -ról a' -re csökken. Az e közben nyert térfogati munka számértéke (gr mólonként) ez lesz:

$$\Delta A_1 = R T \ln \frac{v'}{v}$$

Most ugyancsak végtelen lassan változtassuk át az "ideális" felületet a "reális" felületté és közben izotermikusan komprimáljuk az oldatot (félíg át-eresztő hártya igénybevételével) úgy, hogy az adszorbeált mennyiség (a') ne változzék. Az e közben végzett térfogati munka számértékét így kapjuk:

$$\Delta A_2 = - R T \ln \frac{v'}{v''}$$

Végül izotermikusan komprimáljuk az oldatot (félíg át-eresztő hártya igénybevételével) úgy, hogy az adszorbeált mennyiség a' -ről az eredeti a értékre növekedjék; az ehhez szükséges térfogati munka számértéke ez lesz:

$$\Delta A_3 = - R T \ln \frac{v''}{v'''}$$

A körfolyamat végén a kémiailag adszorbeált anyag maga ugyanabban az energia-állapotban van, mint a körfolyamat elején, de ehhez az alábbi értékű térfogati munkát kellett elvégezni:

$$\Delta A = - (\Delta A_1 + \Delta A_2 + \Delta A_3) = - R T \ln \frac{v'''}{v} = - R T \ln \frac{v}{v^*} = - R T \ln \frac{z}{\chi} \dots (18)$$

Mivel pedig a körfolyamat a maga egészében adiabatikusan ment végbe, ennél fogva a határrétegben ugyanekkora értékű szabadentalpia-változásnak kellett végbemennie. Ez a szerkezeti változás - a kísérletek tanúsága szerint - a sebesség-gátló átmeneti réteg kialakulása; ennél fogva az alábbi összefüggésnek kell fennállnia:

$$\Delta A + \Delta G_u = 0, \quad \text{vagyis}$$

$$\Delta G_u = R T \ln \frac{z}{\chi}, \quad \text{azaz:} \quad q = \frac{z}{\chi} \quad (19)$$

Ennek a (19) egyenletnek kettős jelentősége van: egyfelől átvezet bennünket a klasszikus (formális) termodinamika vonalára, másfelől pedig lehetőséget biztosít arra, hogy az adszorpció kinetikai adataiból a kémiailag adszorbeált anyag aktivitási együtthatójára ($\frac{z}{\chi}$) és ezen keresztül a (17a) egyenlet igénybevétele útján az adszorpció rendszer termodinamikai egyensúlyi állandójára (K_a) következtessünk.

A klasszikus termodinamika vonalára való átállás azért lehetséges, mert a határfelületi átmeneti rétegek gondolata már W. Gibbs-nél felbukkant és bizonyos mértékig formális megfogalmazást is nyert [6]. Gibbs ui. észrevette, hogy a heterogén rendszerek tulajdonságait csak úgy érthetjük meg a teljes mélységükben, ha a fázishatárokon olyan anyaghalmazokat, "elválasztó

felület"-eket tételezünk fel, melyekben az anyag viselkedésmódja mindkét fázis anyagi sajátosságaitól eltér. Ezeknek az "elválasztó felület"-eknek önmagukban ugyan nincsen létezési módja - mert a létezésük a két, egymással érintkező fázis jelenlététől függ - de máskülönben rájuk is vonatkoznak a termodinamika törvényei, mégpedig a következő fogalmazásban:

$$U - TS - f\sigma = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots \quad (20)$$

ahol U a belső energiát, S az entrópiát, f a fázishatár kiterjedését (felületét), σ a felületi feszültséget, μ_1, μ_2 a komponensek kémiai potenciáljait, n_1, n_2 pedig a molszámait jelenti. A jelen beszámoló következő fejezetében látni fogjuk, miképpen vehetjük közvetlen hasznát ennek a Gibbs-féle alap-egyenletnek, ha összekapcsoljuk azt az általunk kifejtett (19) egyenletekkel; az ebben a most tárgyalt fejezetben szóban lévő problémák szempontjából azonban nem annyira maga ez a (20) egyenlet jelentős, semmint inkább az alábbi (21) egyenlet, melyet a (20) egyenletből a Gibbs-Duhem-féle módszer analógiájára vezethetünk le, s amely a következőképpen szól:

$$-d\sigma = \frac{\sigma}{f} \cdot dT + \frac{n_1}{f} \cdot d\mu_1 + \frac{n_2}{f} d\mu_2 + \dots = \beta_\Omega \cdot dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + \dots \quad (21)$$

(β_Ω = az "elválasztó felület"-nek - vagyis a mi terminológiánk szerint: az átmeneti rétegnek - 1-1 cm² felületű részlege entrópiája, Γ_1 és Γ_2 pedig az oldószernek illetve az oldott anyagnak a felület-egységnyi rétegben lévő mennyisége, az oldat ugyanolyan térfogatában lévő egyensúlyi mennyisége fölött).

Ha a rendszerben nincs ionadszorpció, vagyis ha a rendszer kifejezetten ioncsere-rendszer, akkor természetesen az oldott anyag koncentrációja az átmeneti rétegben is csak akkora, mint az oldatban, vagyis $\Gamma_2 = 0$. Másfelől viszont az oldószerre vonatkozóan a Gibbs-féle ismeretes izoterma-egyenlet alapján az alábbi összefüggés várható:

$$\Gamma_1 = - \frac{a_1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_1}$$

Ha ezeket az oldatokat a (21) egyenletbe behelyettesítjük, a következő eredményt kapjuk (tekintetbe véve az, hogy $d\mu_1 = RT d \ln a_1 = RT da_1/a_1$ ha a_1 = az oldószer kémiai aktivitása):

$$\beta_\Omega = - \frac{d\sigma + \Gamma_1 RT \frac{da_1}{a_1}}{dT} = 0 \quad (22)$$

Más szóval: az ionkicserélődéses rendszerek átmeneti rétegének entrópiája eltűnik s ez végeredményben annyit is jelent, hogy

$$\frac{\partial (\Delta \xi_u)}{\partial T} = 0, \text{ azaz } \frac{z}{X} = \exp \left(- \frac{\text{const}}{T} \right) \quad (23)$$

Igy tehát most már megértjük azt, amire az I. részben mint empirikus észleletre utaltunk, hogy ti. az ioncsere rendszerben az aktivcentrumok (határfelületi kicserélődési aktivhelyek) száma a hőmérséklet emelésével növekedik. Ezzel szemben az adszorpció rendszerekre nézve $\Gamma_2 \neq 0$ és ennek folytán

általában $s_n \neq 0$. Ha pedig az átmeneti réteg entrópiája zérustól különböző, akkor a ΔG_u mennyiség is változik a hőmérséklettel, ennél fogva lehetséges az is, hogy a hőmérséklet emelése nem növeli az aktivcentrumok számát, mert az adszorptív-részecskék kinetikai energiájával egyidejűleg megnövekszik a kémiai adszorpciót akadályozó energia-gát is. Ezzel a termodinamikai elemzési módszerrel a kétfajta elemi folyamatot (az ioncsere-folyamatot és az adszorpciót) elvileg elkülöníthetjük egymástól olyankor is, amikor az oldott anyag koncentrációja végtelen kicsiny - mint ahogy az a hordozómentes izotópok kémiájában fennáll. A módszer gyakorlati megvalósítása azonban jelenleg még gyakori nehézségekbe ütközik, főleg azért, mert a fázis-határzónák felületi energiája (f.6) általában ma még kevésbé ismeretes, már pedig amíg ezt nem ismerjük, addig a (21) egyenletet sem sikerül az entrópiára nézve megoldanunk.

Az entrópia ismeretétől függetlenül is fennáll azonban a (19) egyenlet érvénye az adszorpciós rendszerekre vonatkozóan is, amint ezt az alábbi gyakorlati példák is illusztrálják.

A Pt-ThB⁺⁺ rendszerre vonatkozó 2. ábrához fűzött magyarázatban két sebességről esett szó: a kezdeti, nem-stacionárius mozgásnak (kémiai adszorpciónak) és a végső, stacionárius mozgásnak a sebességéről. Könnyű belátni (anélkül, hogy az ezzel kapcsolatos matematikai műveleteket itt most részleteznők), hogy e kétfajta mozgás-állapot fajlagos sebességértékeinek hányadosa közvetlenül megadja a kinetikus tényező (q) számértékét. Ha viszont növekvő Pb⁺⁺-ion koncentrációértékekhez tartozó egyensúlyi adszorpciós eloszlási hányadosok $\left(\frac{c}{a} \cdot \frac{1}{v}\right)$ számértékeit a mindenkor koncentráció-értékek függvényében grafikusán ábrázolunk (Langmuir formulája értelmében), akkor olyan adszorpciós izotermát kapunk, melynek hajlásszögének (illetve a $c \rightarrow 0$ kezdő pontban ezen izotermához huzott érintő hajlásszögének) tangense az adszorpciós aktivcentrumok (z) számának reciprokját adja meg. Ismervén végül a felületben foglalt rácselemek számát is (melyet a jelen esetben mikroszkópiai mérésekkel határoztunk meg), a $\frac{z}{X}$ hányados is adva van. E kétfajta (ti. egyfelől kinetikus, másfelől sztatikus) mérés-sorozat egybevetésének eredményét az 1. táblázat tünteti fel. Láthatjuk, hogy a kinetikus faktor (q) jól egyezik a szilárd felület "aktiv tört"-jének $\left(\frac{z}{X}\right)$ számértékével - ahogy ezt a (19) egyenletben állítottuk és annak ellenére, hogy az "aktiv tört" számértéke jóval kisebb az egységnél, nem észleljük az aktivcentrumok számának a hőmérséklettel való lényeges változását. Ebben a rendszerben tehát zérustól különbözik az entrópia számértéke: a (23) egyenlet érvénye nem áll fenn (ami egyebek közt azt is jelenti, hogy a szilárd fázis felületének meghatározását nem lehet visszavezetni egyszerű aktiválási energia-mérésekre), de a (19) egyenlet érvénye mégis fennáll. (És ez az egyenlet módot nyújt a felületnek kinetikus módszerrel való meghatározására.)

1. táblázat

A kinetikus tényezőnek (q) és a felület "aktív tört"-jének változása a hőmérséklettel a Pt-Pb⁺⁺ (ThB⁺⁺) adszorpciós rendszerben.

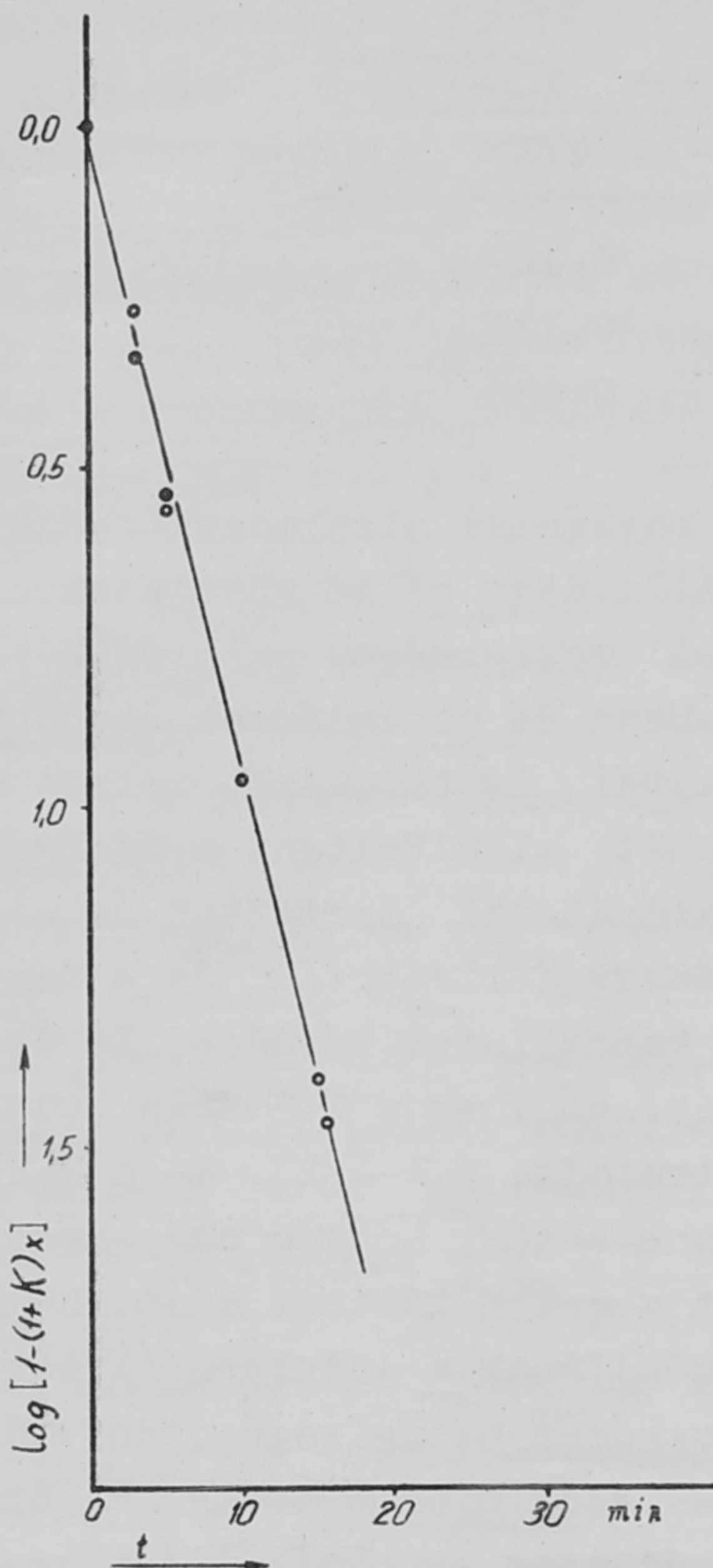
Adsorbens: 0,050 gr Pt-por ($\phi=30-60\mu$); V=60 ml; $p_H=3$.

Hőmérséklet	q	z/X
0 °C	0,128	0,127
20 "	0,140	0,137
40 "	0,110	0,130

Egy másik példa, mellyel a (19) egyenlet magkémiai alkalmazhatóságát illusztrálni kívánom, a $J-131$ készítmények előállítását célzó műveletekkel kapcsolatos. Amint ismeretes, az ultraurán elemek mesterséges szintézisére vonatkozó hipotézisek kémiai vizsgálata közben O. Hahn és munkatársai egyebek közt egy kb. 2,5 órás félidejű radioaktív atomfajtát is találtak, melyet a platinára jellemző csapadékos reakciókkal sikerült elkülöníteni s amelyet éppen ezért a platinához rokon elemnek, "eka-platiná"-nak tartottak és neveztek el [7]. Csak miután az urániumhasadás tényét felismerték és e tény ismeretében az egyes megfigyelések közti logikus kapcsolatok kérdését is átfogóbban fel lehetett vetni, jöttek rá a kutatók, hogy ez a 2,5 órás atomfajta nem "eka-platina", hanem radioaktív jód-atomfajta ($J-132$). Maga Hahn is felveti - utólag - a kérdést: miképpen volt lehetséges, hogy a csapadékos reakciók annyira félrevezették őt és munkatársait s azt a választ adja, hogy csak akkor sikerülhetett felismerni ennek az atomfajtának a jód-természetét, amikor már a reakció-elegyekhez tudatosan makroszkópos mennyiségű jódot adtak, vagyis amikor már sejtették, hogy - jódról van szó. Mindez pedig azt bizonyítja, hogy a csapadékos reakciók klasszikus módszere egymagában nem megbízható, ha valamely végtelen kis koncentrációban (hordozómentes állapotban) jelenlévő radioaktív atomfajta elemi tulajdonságait akarjuk megállapítani. De vajon vonatkozik-e ugyanez a borulató bizonytalansági tézis a határfelületi kémia mostani, fejlettebb módszertanára is? A hordozómentes radioaktív atomfajták újszerű kvalitatív analitikai kémiájának problémáját vetettük fel ezzel a kérdéssel és hogy mi a jelentősége e problémának, azt könnyű megítélnünk, ha egyebek közt csak arra gondolunk, hogy az ultranagy energiájú korpuszkuláris sugárzások előidézte mag-szétesés (spallatio) mechanizmusának megítélésében mily döntő jelentősége van a sokféle hasadási termékek szabatos kémiai analízisének.

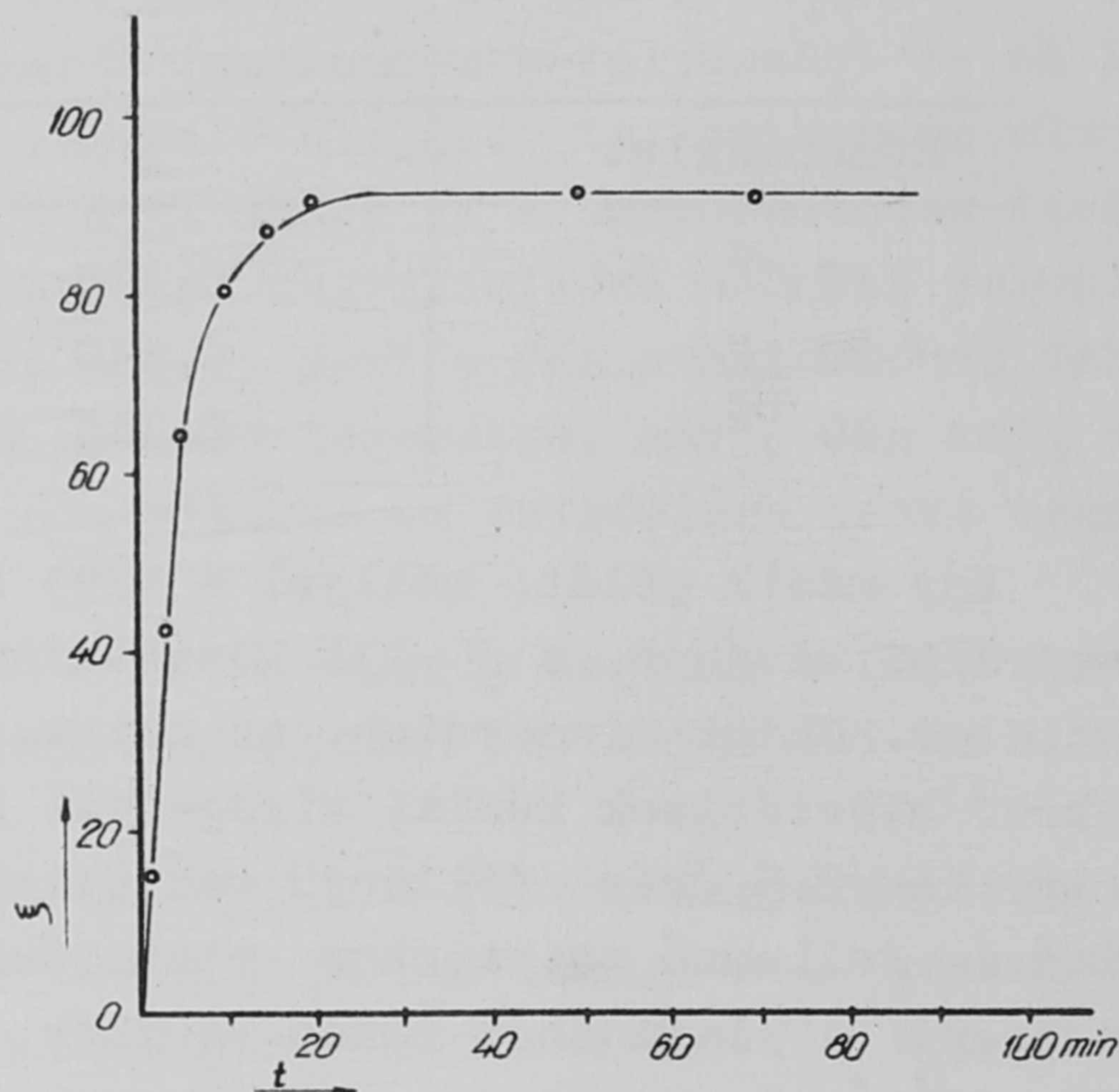
Ilyen megfontolások készítették bennünket arra, hogy rendszeres határfelületi-kémiai (adszorpciós) vizsgálatokat végezzünk a jód és a platina vegyi kölcsönhatásaira vonatkozóan; adszorbensként platinafémet, adszorptív gyanánt pedig $J-131$ atomfajta ionjainak vizes oldatát választottuk. A hordozómentes ^{131}J -ion ui. aránylag jól adszorbeálódik fémplatinafelületen; az adszorpció időbeli lefutását is sikerült kísérletileg tanulmányoznunk [8].

(Lásd 5. és 6. ábra.) E kísérletek eredményeinek számszerű értékelése azzal az eredménnyel járt, hogy a kinetikus tényező (q) számértéke (szobahőmérsékleten) megközelítően egységnyi, tehát a (19) egyenlet értelmében $z \approx x$. Ismer-



6. ábra

A J-131 izotóp Pt-felületen való adszorpciójának sebessége.



5. ábra

A J-131 izotóp adszorpciója Pt-felületen

vén a platinafém felületét ($\approx 9,3 \text{ cm}^2$), x számértékét kiszámíthatjuk ($\approx 2,55 \cdot 10^{-8}$); ha pedig ezt összevetjük az egyensúlyi eloszlási együttható számértékével ($\frac{1}{V} \cdot \frac{c}{a} \approx 4$), akkor a (12) egyenlet alapján megkapjuk az adszorpciós rendszer termodinamikai állandójának (K_a) számértékét:

$$K_a \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{ grmol/liter}$$

Az így kapott számérték olyan kicsiny, hogy - az adszorpcióra vonatkozó termodinamikai ismereteink szerint - nem lehet szó közvetlen Pt. β' típusu adszorpciós vegyületről: azt kell feltételeznünk, hogy (az oldatban eredetileg β' -ion alakjában jelenlévő) β -131 atomfajta valamiféle aktív gyök közvetítésével kapcsolódik a fémplatinához. Ilyen aktív gyökként az atomos oxigént tételeztük fel; ilyen atomos oxigén ui. a levegővel és vízzel érintkező platina-fém katalizálóképességének ismeretében feltehető. E feltevésből kiindulva hidrogénhiperoxid-bontással is kombináltuk a kísérleteinket és olyan adszorpciós effektusokat észleltünk, amelyek alkalmasnak látszanak arra, hogy a hordozómentes β -131 készítmények előállítására új, az eddigieknél jobb technológiai eljárást dolgozzunk ki. Egyébként az adszorpciós kísérletek részleteiről - melyek frappánsan megmutatják,

mennyire különbözik (már minőségileg is!) a Pt-F' adszorpciós rendszer a fémionos adszorpciós rendszerektől (amilyen fémionos rendszerrel pl. dolgunk volna egy "eka-platina" jellegű adszorptív-ion esetében) még szólni fogunk.

2. Elektródfolyamatok termodinamikája, az elektrolit-oldat végtelen kis koncentrációju összetevőire vonatkozóan

Hordozómentes radioaktív izotópok előállításával kapcsolatban igen sok kutató gondolt már az elektrolízis módszerére, egyfelől azért, mert ez a munkamódszer fölötté egyszerű kísérletes technikát igényel, másfelől pedig azért is, mert az elektród anyagának helyes megválasztásával ez a munkamódszer biztosíthatja a legnagyobb mértékű kémiai tisztaságot. Mindezen várható előnyök ellenére az elektrolízis munkamódszere alig szerepel az izotóp-előállító külföldi üzemek és kutató-intézmények programjában; ennek oka pedig abban rejlik, hogy az eddigi klasszikus elektrokémiai elméletek vajmi kevés eligazítást tudnak szolgáltatni éppen a végtelen kis koncentrációjú elektrolízisének lehetőségeire vonatkozóan. Nyilvánvaló, hogy ha a hordozómentes izotópok elektrolízisének kísérletes technikáját helyes irányba akarjuk terelni, akkor bizonyos fokig szakítanunk kell a klasszikus elektrokémia előírásaival és más elméleti koncepciók oldaláról kell a problémához közelednünk. Igen alkalmas kiindulópontnak ígérkezik ily vonatkozásban is az átmeneti rétegek koncepciója.

Az elektrolízis folyamatainak elméleti tárgyalásában az elektródpotenciálnak (E) jut igen lényeges szerep. Ennek az iontöltéssel (vagyis az F Faraday-féle számmal és a ν ionvegyértékkel) való szorzata szabadentalpia-jellegű mennyiség lévén, célszerűen a Gibbs-féle (20) alapegyenletből indulhatunk ki, ezt olyképpen alakítván át, hogy az $U-TS$ algebrai összeg helyett az általunk statisztikus módszerrel levezetett $RT \ln \frac{Z}{X}$ mennyiséggel számolhassunk. Hogy azonban a (20) egyenlet ily értelmű átalakításának és általános elektrokémiai alkalmazásának helyes módszerét felismerjük, előbb egy egyszerűbb, de nem kevésbé fontos (noha az izotóp-kémia szempontjából közvetlenül csak alárendeltebb jelentőségű) határfelületi folyamatot fogunk röviden áttekinteni a (20) egyenlet módszerével: az izotermikus átkristályosodás folyamatát.

Amint fentebb kiemeltük, Gibbs nyomatékosan hangsúlyozza, hogy az átmeneti réteg (Gibbs-féle "elválasztó felület") a fázisoktól nem független rendszer, ennél fogva e réteg jelenléte nem befolyásolhatja a fázis-egyensúlyt. Más szóval azt is jelenti ez a Gibbs-féle tétel, hogy saját-ionos rendszerekben sem az oldószer kémiai potenciálja (μ_1), sem az oldott anyagé (μ_2) nem függhet az átmeneti réteg összetételétől, tehát mindenesetre fennállnak az alábbi kapcsolatok:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} = 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} = 0$$

Ezenkívül ha pl. az oldott anyagra vonatkozóan meg akarjuk határozni az átmeneti réteg parciális szabadentalpiáját, akkor - a szokásos eljárás szerint - a másik komponens molszámát (n_1) változatlanul kell hagynunk, ami azt jelenti, hogy

$$\frac{\partial n_1}{\partial n_2} = 0$$

Végül azt is szem előtt kell tartanunk, hogy az általunk felállított (19) egyenletben szereplő ΔG_{ij} nem az egész átmeneti réteg szabadentalpiáját jelenti, hanem az átmeneti rétegben lévő oldott anyag szabadentalpiáját (parciális moláris szabadentalpiáját), vagyis

$$\Delta G_{ij} = RT \ln \frac{z}{X} = \frac{\partial(\xi - TS)}{\partial n_2}$$

Mindezek után felállíthatjuk a következő egyenletet:

$$-\frac{\partial}{\partial n_2} (f\sigma) = -RT \ln \frac{z}{X} + \mu_2 = -RT \ln \frac{z}{X} + (\mu_2)_0 + RT \ln \ell_0 \dots \dots (24)$$

melyben $(\mu_2)_0$ általában az oldott anyag normális kémiai potenciálját, $^{\circ}C_0$ pedig a koncentrációját jelenti. A (24) egyenlet baloldaláról könnyen kimutathatjuk azt [9], hogy

$$-\frac{\partial}{\partial n_2} (f\sigma) = \frac{2M\sigma}{r \cdot d}$$

ha M = a szilárd adszorbens molsúlya, r = a szilárd adszorbens részecskéinek görbületi sugara, d pedig a sűrűsége. Az így kapott (24/a) egyenlet:

$$\frac{2M\sigma}{r \cdot d} = -RT \ln \frac{z}{X} + (\mu_2)_0 + RT \ln \ell_0 \dots \dots (24/a)$$

amely az átkristályosodás jelenségét az átmeneti rétegek szerkezetbeli különbségeire vezeti vissza (nem pedig oldékonyság-beli különbségekre, miként az ismeretes Thomson-Ostwald-féle egyenlet), kísérleti igazolást is nyert már [10]. Ez a kísérletes bizonyosság pedig feljogosít bennünket arra, hogy a (24a) egyenletet általánosíthassuk, egyebek közt az elektród-folyamatokra is.

Ha elektród-rendszerekről van szó, akkor az átmeneti rétegben mozgó ionoknak - a parciális moláris szabadentalpián kívül - elektromos energiája is van; ennél fogva az átmeneti rétegben lévő oldott anyag kémiai potenciálja E_{ij} νF -fel különbözik az oldatban lévő oldott anyag kémiai potenciáljától $(\mu_2^0 + RT \ln \ell)$, sajátionos elektród-rendszerekre tehát a következő alakban fogjuk alkalmazni az egyenletet:

$$\begin{aligned} \left(\frac{2M\sigma}{r \cdot d} \right)_{E=0} &= -RT \ln \left(\frac{z}{X} \right)_0 + (\mu_2)_0 + RT \ln \ell_0 \\ \left(\frac{2M\sigma}{r \cdot d} \right)_E &= E_{ij} \cdot \nu F - RT \ln \left(\frac{z}{X} \right) + (\mu_2)_0 + RT \ln \ell \end{aligned} \quad (25)$$

*A parciális moláris felületi energiának ezt a kifejezését úgy kaptuk, hogy az adszorbens-kristály részecskéit a folyadék-csepp módján fogtuk fel, tekintet nélkül a felület molekuláris szerkezetére. Ez utóbbit kifejező állandót hallgatólagosan a $(\mu_2)_0$ határozatlan konstansba foglaltuk bele.

ahol $(\frac{z}{X})_0$ jelenti az elektródfelület "aktiv tört"-jének számértékét a külső elektromos térerő távollétében, $\frac{z}{X}$ pedig ennek jelenlétében, továbbá (C_0) és (C) az elektród anyagának oldékonyságait, E_u pedig az elektródpotenciálnak az átmeneti rétegre eső részletét. A (25) egyenlettől függetlenül fenn kell azonban állnia a (19) egyenletnek önmagában is, a következő alakban:

$$\Delta \zeta_u = (\Delta \zeta_u)_{E=0} + E \nu F = R T \ln \left(\frac{z}{X} \right)_0 + E \nu F = R T \ln \frac{z}{X} ,$$

vagyis

$$\frac{z}{X} = \left(\frac{z}{X} \right)_0 \cdot \exp \left(\frac{E \nu F}{R T} \right) \quad (26)$$

Mivel pedig a szokásos, nagyfelületű elektródra nézve a

$$\left(\frac{2M\sigma}{r \cdot d} \right)_{E=0} \longrightarrow \left(\frac{2M\sigma}{r \cdot d} \right)_E \approx 0$$

összefüggésnek fenn kell állnia, ennél fogva a (25) és (26) egyenletek csak úgy állhatnak meg egymás mellett, ha $C=C_0$. Vagyis más szóval: mindaddig, amíg az átmeneti réteg jelen van (tehát a $0 \leq \frac{z}{X} \leq 1$ feltétel mellett), az elektród anyagának oldékonyságát (oldástenzióját) a külső térerő nem változtatja meg.

Ezt az elvi következtetést az idegen-ionos rendszerekre is átvihetjük olyképpen, hogy (C_0) helyébe az adszorpciós izoterma-módszerrel meghatározható (fentebb már jelzett) termodinamikai állandó számértékét helyettesítjük. (Idegenionos rendszerekben az $f \cdot \sigma$ szorzatnak n_2 szerinti parciális differenciálhányadosa sem lesz egyenlő a $\frac{2M\sigma}{r \cdot d}$ kifejezéssel, hanem csak arányos véle; de mivel ez a kifejezés - nagy alaku elektródokra nézve - ugyanis eltűnik, az arányossági tényezőnek nincs különösebb jelentősége.) Ha viszont ezek a következtetések helytállóak, akkor a (17) és (19) egyenletek összevetése alapján azt kell várnunk, hogy az elektrolízis fajlagos sebességének és az elektrolízis eredményeképpen előálló, végső egyensúlyi eloszlási hányadosnak egymással arányosan kell változnia:

$$K = \left(\frac{\eta}{\xi} \right)_{t \rightarrow \infty} = \text{konst. } q$$

Azonban a (27) egyenlet lényeges előfeltétele az, hogy az egész elektródfolyamat sebességét az adszorpció sebessége szabja meg. Erről a feltételről a kutatásaink jelenlegi állapotában a következőket mondhatjuk.

Heteropoláros kristályok telteltetett oldataikból való növekedése folyamatát valóban felfoghatjuk és elméletileg is teljes exaktsággal leírhatjuk azzal a hipotézissel, hogy az egész folyamat csupa egymásra következő elemi kémiai adszorpciós folyamatok összességéből áll; az elektródfolyamat azonban több, mint adszorpció; az adszorpción túl ui. elektronátadásnak is be kell következnie ahhoz, hogy tényleges elektrolitikus kicsapódás jöjjön létre. Erdey-Gruz és M. Volmer elmélete szerint [11] az elektronátadás általában aktiválási energiát igénylő folyamat, bár ez idő szerint magáról az aktiválási folyamat mechanizmusáról alig tudunk valamit. Ám ha nem is ismerjük ezt a mechanizmust, az előre várható, hogy ha az ellenelektródot igen

nagy mértékben polarizáljuk, ebben a túlfeszített állapotában könnyen lead (vagy felvesz) elektronokat, miáltal a vele szembe állított elektródon kémiai adszorbeált bármely ion aktiválási energia nélkül veszietheti el a töltését. Ez a gondolat volt a leglényegesebb pont az általunk bevezetett

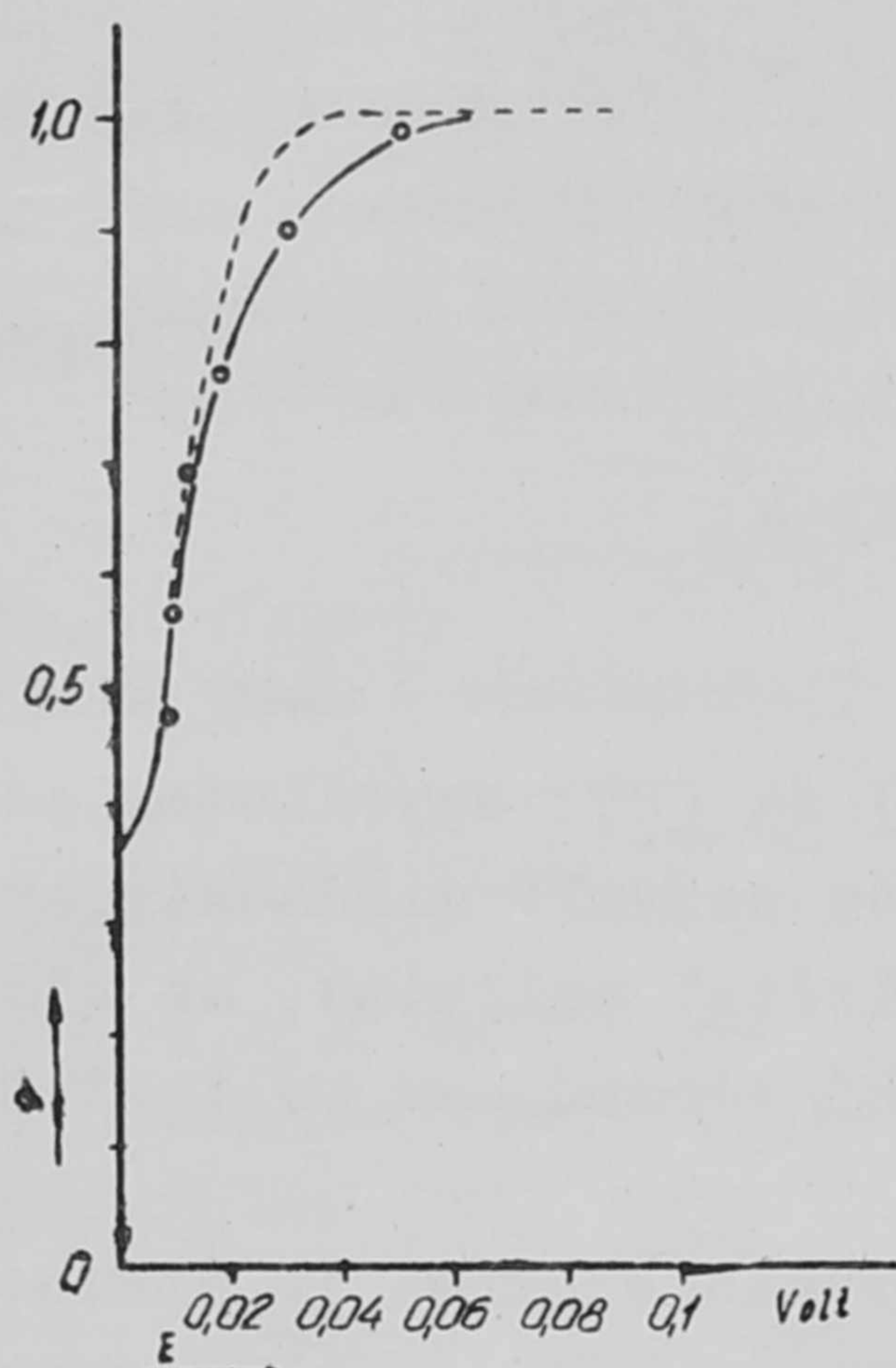
aszimmetrikus elektród-módszer elméleti megalapozásában; maga a kísérletes módszer abban áll, hogy ha pl. katódosan akarunk (hordozómentesen) leválasztani valamely radioaktív atomfajtát, akkor nagyméretű katóddal igen kis méretű anódot állítunk szembe. Ha azután még arról is gondoskodunk, hogy a jelenlévő többi, idegen ionfajta (pl. H^+ -ionfajta) koncentrációja is lehetőleg kicsiny legyen, akkor első megközelítésként azt is állíthatjuk, hogy a nagyméretű elektródon csaknem az egész elektródpotenciál-esés az átmeneti réteg tartományára szorítkozik, vagyis:

$$E_a \approx E \quad (27)$$

Amint azonban emeljük a kapcsolófeszültséget és ezáltal a nagyméretű elektród közelében is egyre inkább előtérbe nyomul - a diffúzió mellett - a megnövekedett ionvándorlásból származó ionmozgási sebesség, oly mértékben kell számolnunk az alábbi egyenlőtlenséggel:

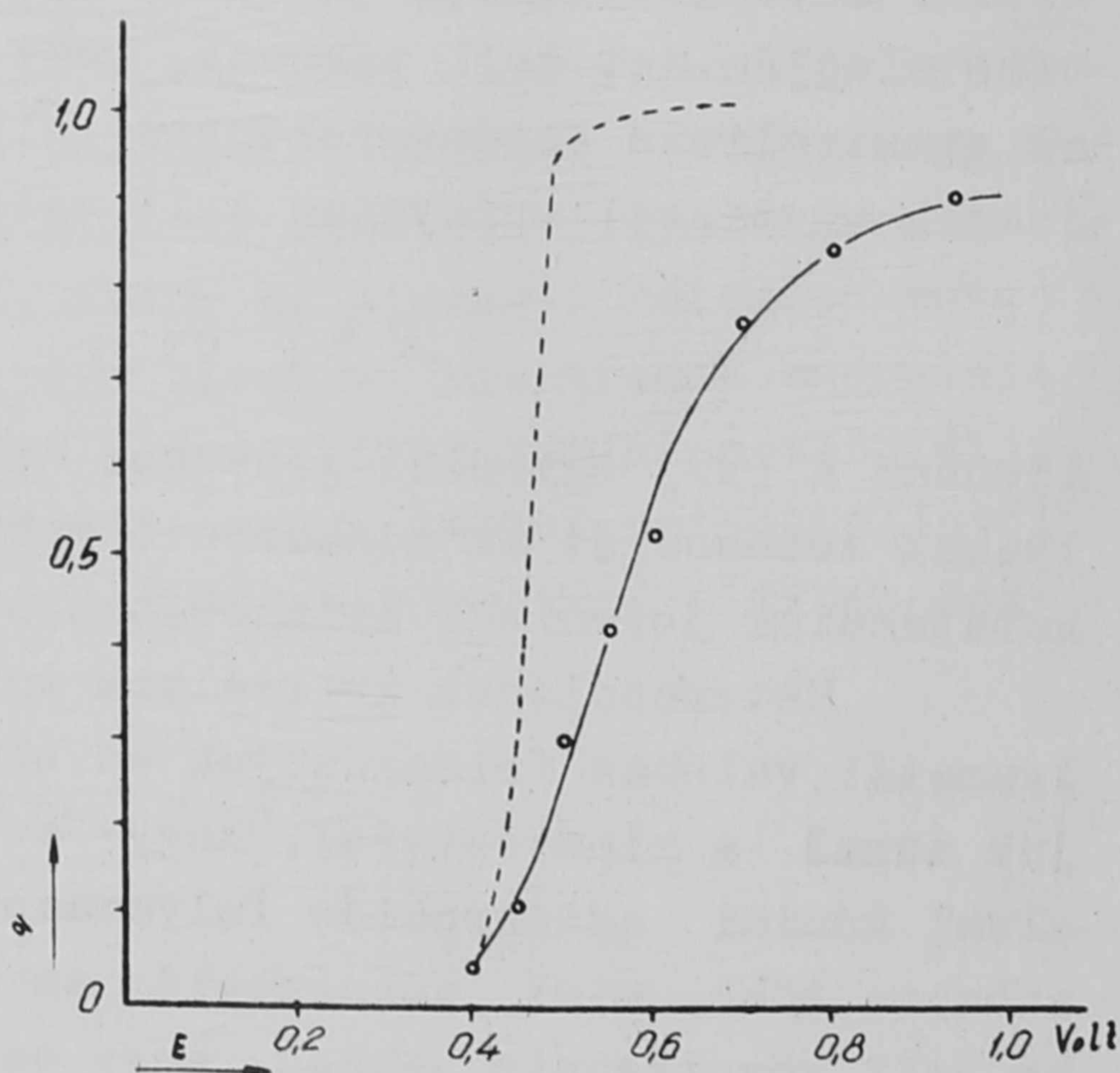
$$E_a < E \quad (28)$$

A 7. és 8. ábra szépen illusztrálja ezeknek az elméleti várakozásoknak a helyességét [12]. A radioaktív Ag^{+110} ionfajtának nagyalaku Pt-katóddal és 100-szor kisebb méretű Pt-anóddal történő elektrolízisét elég jó közelítéssel leírhatjuk a (26) és (27) egyenletek módszerével, mert a Pt - Ag^{+} adszorpciós rendszerben $(z/X)_0$ számértéke meglehetősen nagy ($\approx 0,35$), tehát már néhány centi-volt katódpotenciál elegendő arra, hogy a $z/X \rightarrow 1$ egyenlettel jellemzett határáramot elérjük. Ezzel szemben a La^{+++140} ionfajta nézve (ugyanazon körülmények közt) $(z/X)_0$ számértéke igen kicsiny ($\approx 0,005$), tehát az elektródpotenciált nagyon



7.ábra

Az Ag^{+110} izotóp elektrolízis aszimmetrikus Pt-elektrodrendszerrel.



8.ábra

A La^{+++140} izotóp elektrolízise aszimmetrikus Pt - elektródrendszerrel.

meg kell emelnünk, hogy (a 26. egyenlet értelmében) a $z/X \rightarrow 1$ egyenlőséghez közeljussunk. Viszont ha nagyon megemeljük az elektródpotenciál számértékét, akkor már az erősebb H_2 -leválás tartományába lépünk át, melyre nézve (a fent kifejtett okokból) a (28) egyenlőtlenség lesz irányadó: ezért a La^{+++} -140 leválási görbéje sokkal lassabban emelkedik és maximális magassága is kisebb lesz, mint ahogy a (26) egyenlet alapján várnók. (A H^+ -ionoknak ezt a gátló hatását Hg-katód alkalmazásával viasszaszorithatjuk; erre vonatkozó kísérletek a KLTE fizikokémiai intézetében folynak.) Hasonló megfontolások - ellentétes előjellel - érvényesek a nagy anódból és kis katódból álló rendszerekre is; ilyen rendszerekkel vizsgáljuk jelenleg a KLTE fizikokémiai intézetében a végtelen kis koncentrációmoknak mint redox-rendszereknek a viselkedését. A KFKI Magkémiai Osztályán eddig nagyméretű Pt-katódok és kisméretű Pt-anódok alkotta rendszerekkel történtek rendszeres elektrolízis-vizsgálatok: a Cr^{+++} -51, a Cu^{++} -64 és az Ag^+ -110 ionfajtáknak a target-anyagoktól való elkülönítése volt ezeknek a vizsgálatoknak a legfőbb tárgya.

I r o d a l o m

- [1] Imre L., Kolloid-Z. 99, 147 /1942/
- [2] A 2. ábra Nagy József doktori disszertációjából való /Debrecen, 1959/
- [3] A (4) egyenlet levezetésére nézve lásd: Imre L., Kolloid-Z. 131, 21 /1953/
- [4] Lásd: Imre L., Kolloid-Z. 154, 119 /1957/
- [5] Lásd: Imre L., loc.cit.
- [6] Gibbs I.W.: Equilibrium of heterogenerus substances, idézve: Ostwald, Wi.: Thermodynamische Studien, Leipzig, 1892.
- [7] O.Hahn és F.Strassmann, Abhandl.Preuss.Akad. 1939, N^o 12.
- [8] Az 5. és 6. ábra dr. Tóth Géza tud.munkatárs kísérletei alapján készült.
- [9] Erre nézve lásd pl.: Imre L., Sugárzó Atommagok, Kolozsvár 1946., 53. old.
- [10] Imre L. és Nagy J.: Kolloid-Z. 135, 161 /1954/
- [11] Erdey-Gruz T. és Volmer M., Z. phys.Chem. 150, 203 /1930/
- [12] A 7. ábra Szabóné, Fejes Gabriella kísérletei alapján, a 8. ábra pedig Mádi István kísérletei alapján készült.

Érkezett 1959.március 4.

KFKI közlemények 7.évf. 1-2. szám, 1959.

HORDOZÓMENTES RADIOAKTIV IZOTÓPOK ELŐÁLLÍTÁSA III.
MODELLKISÉRLETEK NAGY FAJLAGOS AKTIVITÁSÚ ÉS HORDOZÓMENTES
Fe-59 ELŐÁLLÍTÁSÁRA

Irta: Molnár Ferenc

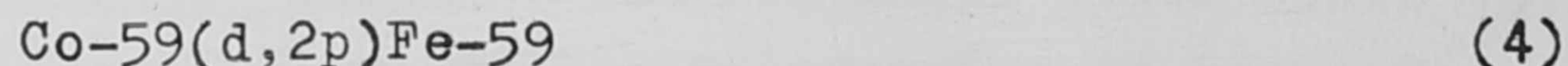
Magkémiai Osztály

Összefoglalás

Tanulmányoztuk a Fe/III/ és a Co/II/ anioncserés elválasztását sósavas közegben. Megállapítottuk, hogy mikromennyiségű Fe/III/ mind mikro-, mind makromennyiségű Co/II/-től elválasztható anioncserélő műgyanta alkalmazásával. A módszer lehetővé teszi nagy fajlagos aktivitású Fe⁵⁹ preparálását. Hordozómentes preparátumok előállítására való alkalmazhatóságának bizonyításához további kísérletek szükségesek.

Bevezetés

A Fe-59 izotóp előállítása az alábbi magreakciók útján lehetséges:



Atomreaktorban történő előállítás szempontjából csak az első és a harmadik magfolyamat jöhet számításba.

Az első magfolyamat a reaktor termikus oszlopában megy végbe legnagyobb valószínűséggel. A reakció hatáskeresztmetszete 0,9 barn, 2200 m/sec sebességű neutronokra [1]. A viszonylag nem túl kicsiny hatáskeresztmetszet ellenére a Fe-59 hozama kicsiny, mivel a természetes izotóparányu vasban a Fe-58 izotóp csak 0,33 %-ban van jelen. Ugyanakkor az 5,9 %-ban jelenlévő Fe-54 izotópból (n, γ) folyamatban Fe-55 izotóp képződik, amely a Fe-59-től kémiai módszerekkel nem választható el, s így szennyezi a Fe-59 terméket. Emellett a vas izotópjaiból (n,p) és (n, α) reakciók révén, mangán és króm izotópok is képződhetnek, melyekkel mint radioaktív szennyezőkkel szintén számolnunk kell.

A Fe-55 és Fe-59 izotópok mennyisége 1 cm³ természetes izotóparányu fém vasnak 10¹² neutron/cm².sec fluxusban történő besugárzása esetén t (nap) aktiválási idő múlva:

$$N_{\text{Fe-55}} = 1,42 \cdot 10^{18} (1 - e^{-0,00064t}) \quad (5)$$

$$N_{\text{Fe-59}} = 1,44 \cdot 10^{15} (1 - e^{-0,015t}) \quad (6)$$

A kettő viszonya:

$$\frac{N_{\text{Fe-59}}}{N_{\text{Fe-55}}} = \text{Konst.} \frac{1 - e^{-0,015t}}{1 - e^{-0,00064t}} \quad (7)$$

A (7) egyenletből látható, hogy az aktiválási idő növelésével az $N_{\text{Fe-59}}/N_{\text{Fe-55}}$ viszony számértéke csökken.

Az $N_{\text{Fe-59}}/N_{\text{Fe-55}}$ arány, valamint a Fe-59 hozam növelésének leggyakrabban alkalmazott módszere az, hogy targetként Fe-58-ban pl. mágneses uton dúsított vasat alkalmaznak. Azonban a mágneses dúsítás nem küszöböli ki teljesen a radioaktív szennyezőket (hacsak nem 100 %-os Fe-58-at sugárzunk be), és az elérhető legnagyobb fajlagos aktivitás mágneses dúsítás esetén is nagymértékben korlátozott.

A harmadik magfolyamat gyors neutronok hatására megy végbe, elég kis valószínűséggel. Hordozómentes vagy nagy fajlagos aktivitású Fe-59 atomreaktorban történő előállítása csak ezen magfolyamat útján lehetséges. Targetként fém kobaltot, vagy kobaltoxidot célszerű alkalmazni. Ilyenkor a harmadik egyenlettel leírt folyamat mellett bizonyos valószínűséggel az alábbi folyamatok is végbemennek:



A (9) egyenlettel jellemzett folyamatban képződő Mn-56 rövid felezési ideje miatt ($T_{1/2} = 2,59 \text{ h}$) hamar lebomlik, de a $\text{Co-59}(n, \gamma) \text{Co-60}$ folyamatban képződő Co-60-tól a Fe-59 preparátumot maradéktalanul meg kell tisztítani.

A Fe-59 preparálásának módszerei

A Fe-59-nek a Co-60-tól és a célanyagtól való elválasztását - rendszerint kevés vas hordozó hozzáadása után - leggyakrabban az alábbi módszerek egyikével végzik:

a/ A célanyagot forró tömény sósavban oldják és az oldathoz néhány mg Fe/III/ hordozót adnak. A sósav töménységnek 8 N-ra történő beállítása után az anyagot 8 N HCl-al telített izopropiléterrel extrahálják. Az éteres fázist néhány mg Co/II/hordozót tartalmazó 8 N HCl-al mossák, majd a Fe/III/-at az éteres fázisból vízzel visszaextrahálják. A vizes fázist szárazra párolják és a Fe/III/-at 0,1 N HCl-al veszik fel [2].

b/ A célanyagot 3 N HNO_3 -ban oldják és az oldat pH-ját ammóniumhidroxid-ammóniumacetát keverékkel 4-7-re állítják be. Az oldatból a Fe-59-et acetylaceton jelenlétében xilollal extrahálják. A Fe-59-et tartalmazó organikus fázist szárazra párolják, majd a szerves maradékot füstölgő perklórsavval elroncsolják [3].

c/ A célanyagot 12 N HCl-ban oldják. Az oldatot egyenlő térfogatu vizzel történő hígítás után 15 N NH_4OH -al $\text{pH} = 9$ -ig semlegesítik, majd Whatman No. 50 szűrőpapíron szűrik. A Fe-59 radiokolloid formában adszorbeálódik a szűrőpapíron, ahonnan ammóniás és vizes mosás után 6 N HCl-al oldják le. A sósavas oldatot bepárolják és hidrogénion koncentrációját 0,1 N-ra állítják be [4].

Kísérleti rész

Hordozómentes radioaktív anyagoknak viszonylag nagytömegű sótól való elválasztására kiválóan alkalmazható az ioncsere módszere, ezért ioncserés módszert vezettünk be a kobalt neutronokkal történő besugárzása során nyert Fe-59-nek a kobalt célanyagtól való elválasztására. Az elválasztás alapja az, hogy a Fe/III/ és a Co/II/ sósavas oldatban különböző erősségű anionkomplexet képeznek. A Fe/III/ negatív kloro-komplexei már 0,5 N töménységnél megjelennek, míg a Co/II/ gyakorlatilag csak kb. 5 N-nál nagyobb töménységű sósavban hajlamos ilyen komplexek képzésére [5].

Különböző koncentrációju sósav-oldatokat alkalmazva eluensként, oszlopelválasztási próbákat végeztünk. Amberlite IRA-400 és Mykion PA gyantából 1-1 100 mm hosszú, 13 mm átmérőjű ágyat készítettünk. A gyantákat váltakozva savas, ill. lugos mosásnak vetettük alá, végül klorid formává alakítottuk.

A szétválasztandó anyagkeveréket a mindenkori eluens töménységnek megfelelő, kistérfogatu sósav-oldatban vittük az oszlopra, miután a gyantaágyat az eluenssel jól átmostuk. A vasat Fe-55, a kobaltot Co-60 izotóppal indikáltuk.

Az effluenst 5 ml-es részletekben fogtuk fel. Ezeknek egy-egy aliquot részét infra-lámpa alatt aluminium mérőedénykében bepároltuk és a szokásos GM-csőves számlálási technikával mértük. A mért aktivitás értékeket az effluens térfogatának függvényében ábrázoltuk. (1-5. ábra.)

Az effluensben a Fe-55 és a Co-60 aktivitást aluminium-abszorpciós mérésekkel azonosítottuk. A 4. eluciós próbánál, ahol a kobaltot 1 g-os mennyiségben alkalmaztuk, a kobaltnak az effluensben való eloszlását kolorimetriás úton is megállapítottuk. Az optikai és a radiometrikus mérések azonos eluciós görbéhez vezettek. A 4. ábrán mindkét mérés adatait feltüntettük.

Eluciós próbák:

1. Eluens: 4 N HCl.

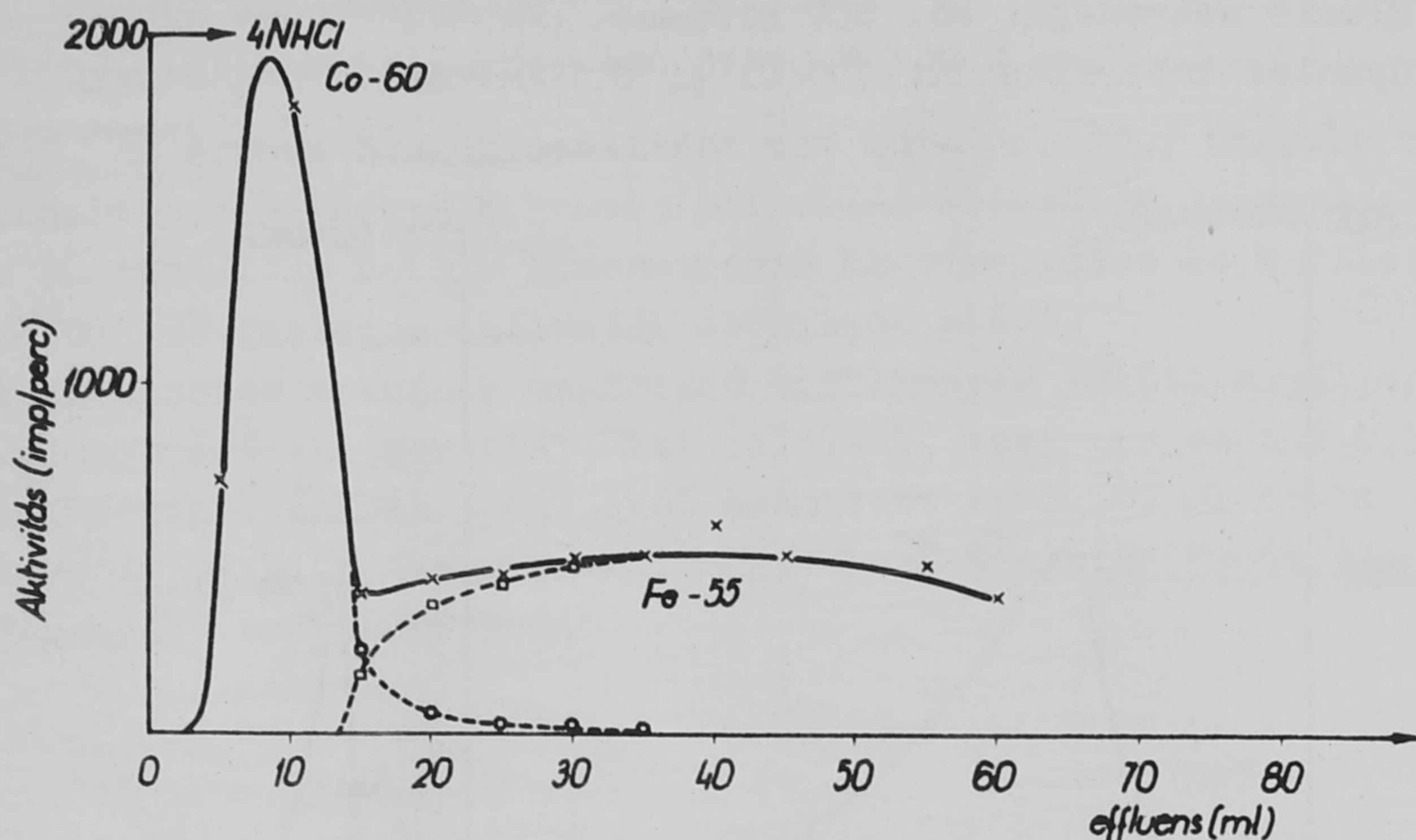
A vas és kobalt "tracer" mennyiségben.

Elució sebessége: kb. 0,7 ml/perc.

Gyanta: Amberlite IRA-400(Cl^-), 0,1-0,2 mm.

Az 1. ábra mutatja, hogy a jelzett körülmények mellett a szétválás csak részleges. Az effluens aktivitását a Fe-55 X-sugárzását teljesen elnyelő adszorbensen keresztül is megmértük (2. ábra). A két mérés eredményei a-

lapján megszerkesztettük a Co-60 és a Fe-55 görbéit. (Szaggatott vonal az 1. ábrán.)



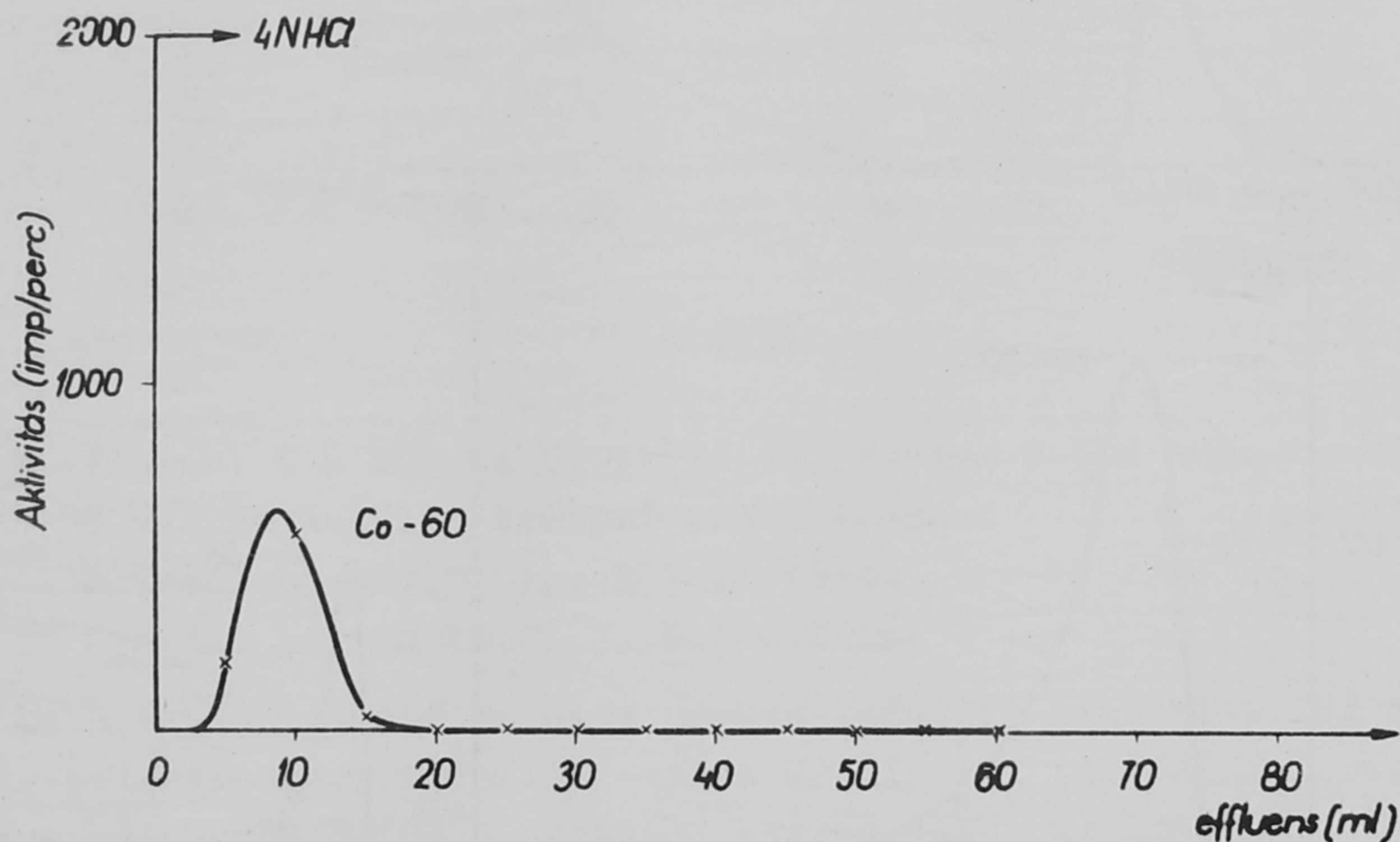
1. ábra

2. Eluens: 8,1 N HCl.

A vas és kobalt "tracer" mennyiségben.

Elució sebessége: kb. 0,7 ml/perc.

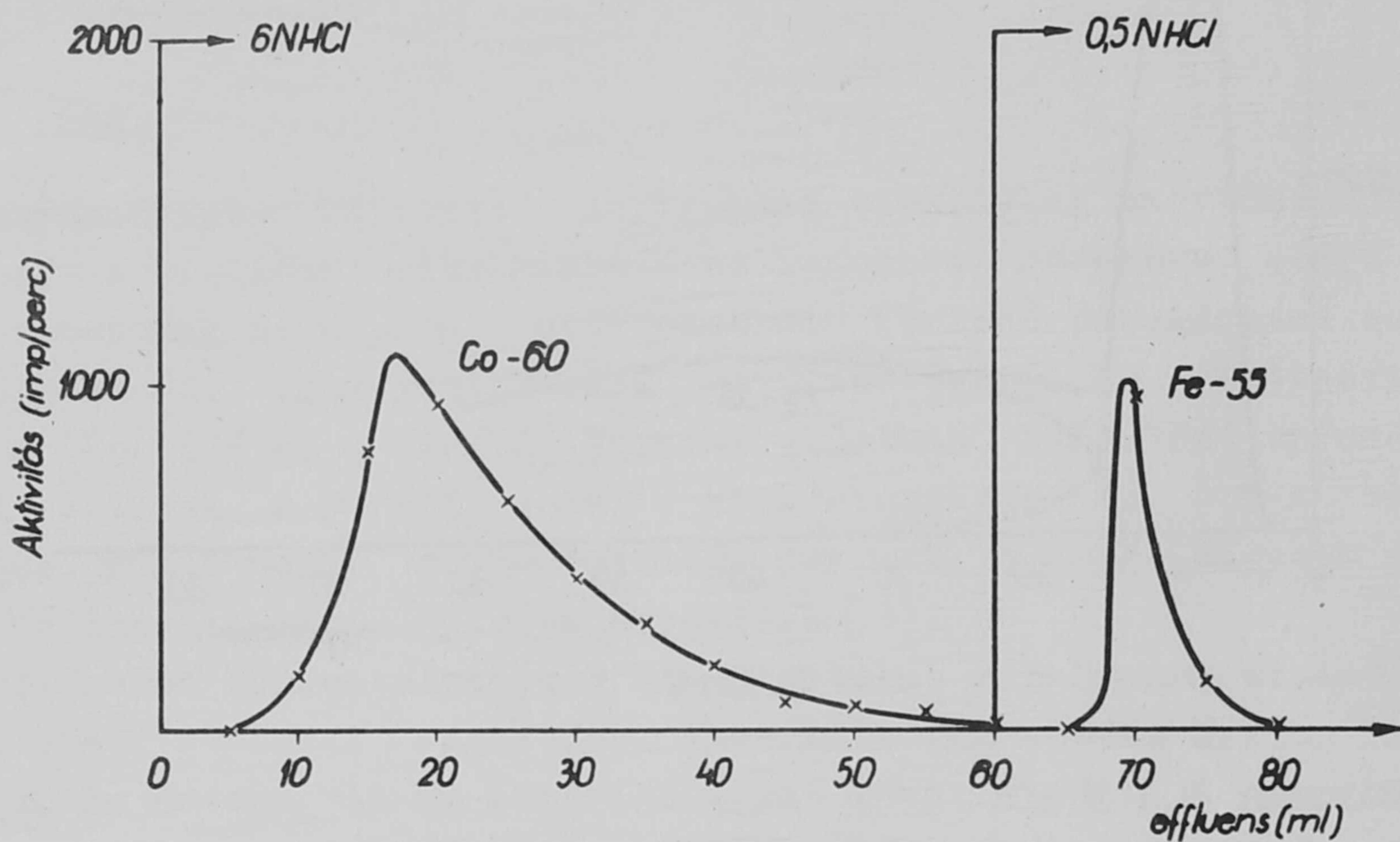
Gyanta: Amberlite IRA-400(Cl⁻), 0,1-0,2 mm.



2. ábra

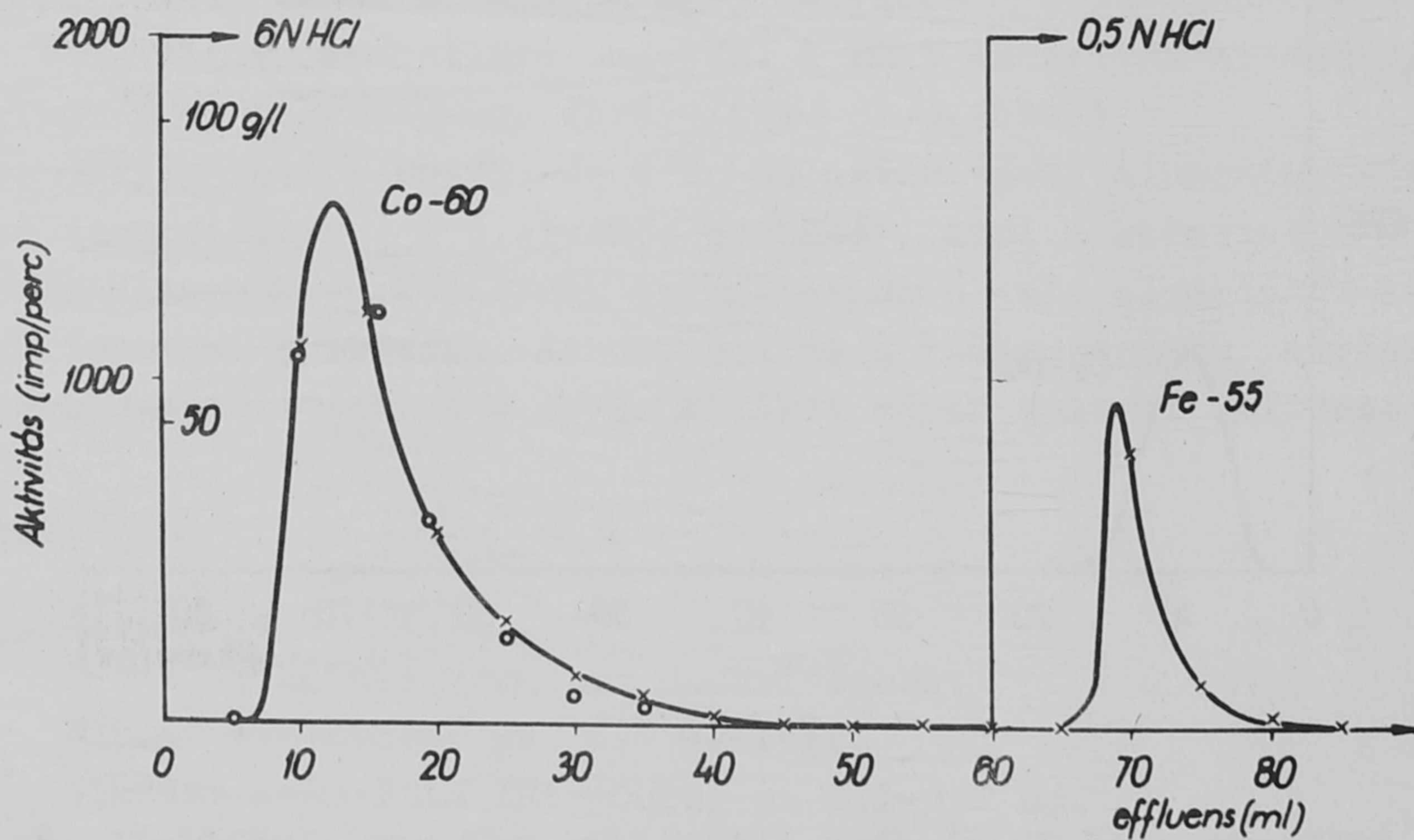
Az effluens első 90 ml-ében aktivitás még nem eluálódott. Ez a tény arra mutat, hogy 8,1 N HCl-ből úgy a Fe/III/, mint a Co/II/ erősen adszorbeálódik Amberlite IRA-400(Cl⁻) gyantán.

3. Eluens: 6 N HCl, a 60-ik ml-től kezdve 0,5 N HCl.
A vas és kobalt "tracer" mennyiségben.
Elució sebessége: kb. 0,7 ml/perc.
Gyanta: Amberlite IRA-400(Cl⁻), 0,1-0,2 mm.



3. ábra

A 3. ábrán a Co-60 és a Fe-55 aktivitás tökéletes szétválása észlelhető. Az aktivitásokat abszorpciós mérésekkel azonosítottuk.



4. ábra

4. Eluens: 6 N HCl, a 60-ik ml-től kezdve 0,5 N HCl.

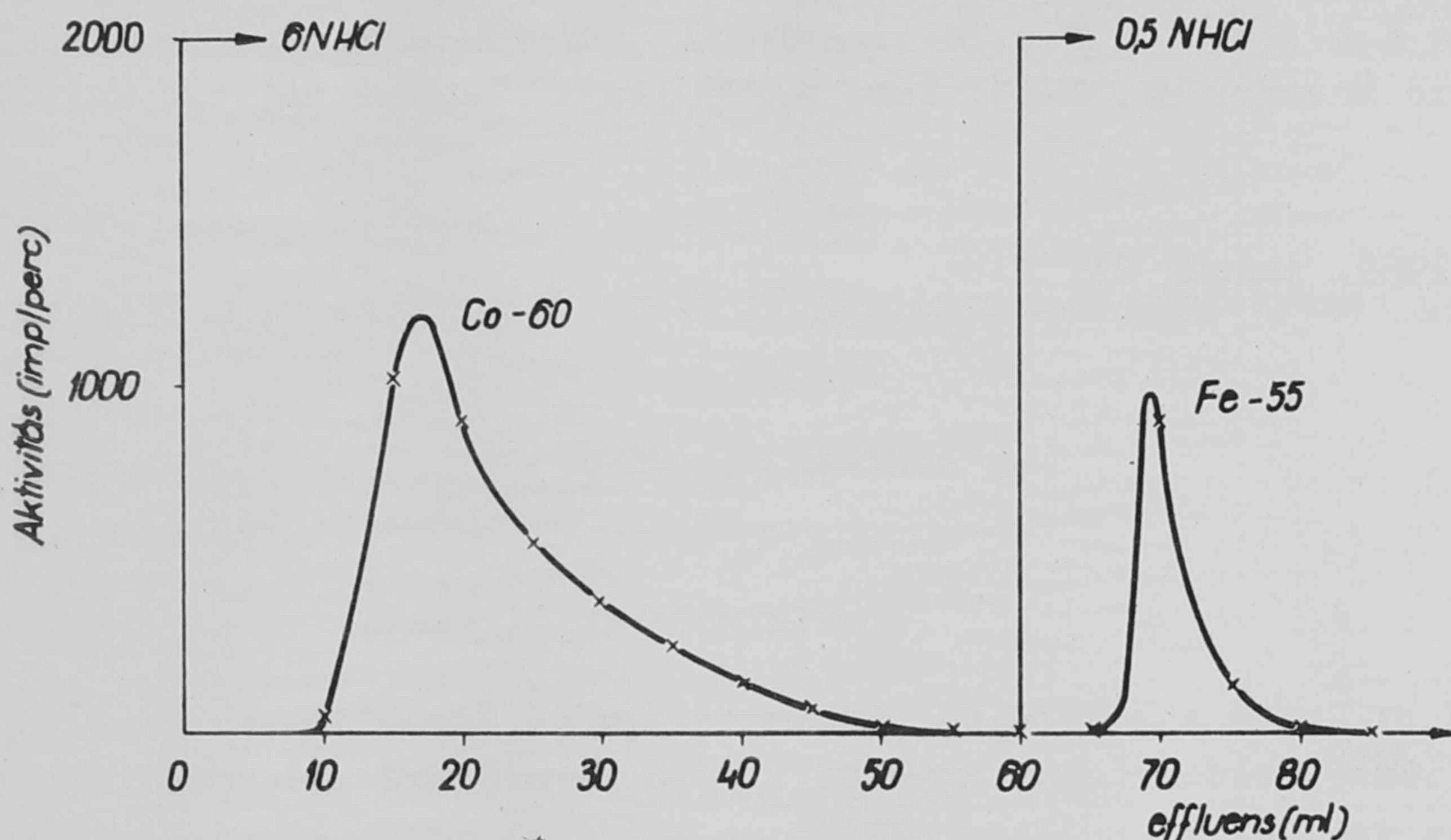
A vas "tracer", a kobalt 1 g-os mennyiségben.

Elució sebessége: kb. 0,7 ml/perc.

Gyanta: Amberlite IRA-400(Cl⁻), 0,1-0,2 mm.

A 3. és 4. ábra összehasonlítása azt mutatja, hogy nagyobb mennyiségű inaktív kobalt jelenlétében a kobalt aktivitás élesebben jelentkezik az effluensben. Ez várható a kobalt koncentráció megnövekedése és a vele kapcsolatosan bekövetkező fajlagos-aktivitás csökkenés miatt.

A 4. elució próbának megfelelő körülmények között megállapítottuk a Fe-55 visszanyerésének mértékét. Azt találtuk, hogy az eluens 0,5 N HCl-ra történő megváltoztatásának pontjától számított első 25 ml-ben a Fe-55 99,3 %-a eluálódott. Várható azonban az, hogy hordozómentes Fe-59 eluciójakor a hozam valamelyest csökkenni fog.



5. ábra

5. Eluens: 6 N HCl, a 60-ik ml-től kezdve 0,5 N HCl.

A vas és kobalt "tracer" mennyiségben.

Elució sebessége: kb. 0,7 ml/perc.

Gyanta: Mykion Pa(Cl⁻), 0,1-0,2 mm.

Az 5. ábrán látható elució görbék lefutása gyakorlatilag azonos a 3. ábráéval, jelezve, hogy a Fe/III/-nak a Co/II/-től történő anioncserés elválasztására a Mykion Pa(Cl⁻) gyanta egyenértékű az Amberlite IRA-400(Cl⁻) gyantával.

Az elució próbák során nyert tapasztalatokból megállapítható az, hogy 6 N HCl-oldatból mikromennyiségű Fe/III/-nak úgy mikro-, mint makromennyiségű Co/II/-től való anioncserés elválasztása lehetséges. Ezért a módszer alkalmas nagy fajlagos aktivitású Fe-59-es preparátum készítésére. Az

elválasztáshoz Amberlite IRA-400(Cl^-) és Mykion PA(Cl^-) gyanta egyaránt felhasználható.

Megjegyezzük, hogy az alkalmazott Fe-55 preparátum nem volt hordozómentes, s így a módszer hordozómentes Fe-59 preparálására történő alkalmazhatóságának végső megítélése előtt szükséges, hogy néhány kísérletet reaktorban besugárzott próbával is végrehajtsunk.

I r o d a l o m

- [1] Hughes D.J., Harvey J.A., Neutron Cross Sections. United States Atomic Energy Commission.
- [2] Wahl A.C., J.Chem.Phys. 21, 182 /1953/
- [3] Kenny A.W., Maton W.R.E., Sprogy W.T., Nature 165, 483 /1950/
- [4] Gile J.D., Garrison W.M., Hamilton J.G., J. Chem. Phys. 19, 1217 /1951/
- [5] Kraus K.A., Nelson F., International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, UN. 1955. Vol. 7., p.113.

Érkezett 1959. január 23.

HORDOZÓMENTES RADIOAKTIV IZOTÓPOK ELŐÁLLÍTÁSA IV. MODELLKISÉRLETEK HORDOZÓMENTES S-35 ELŐÁLLÍTÁSÁRA

Irta: Molnár Ferenc

Magkémiai Osztály

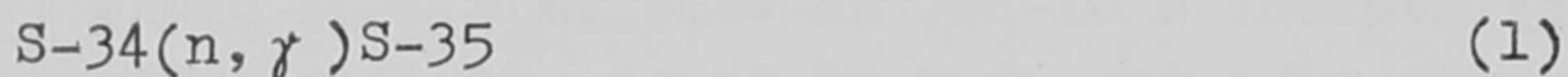
Összefoglalás

Hordozómentes S-35 előállítását célzó modellkísérleteket végeztünk. Kísérleteinkben FeCl_3 célanyagból indultunk ki.

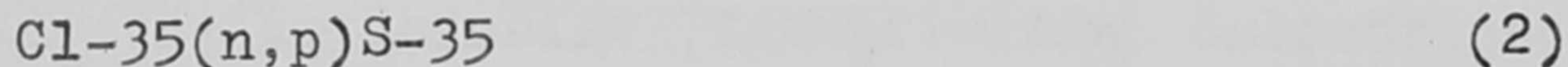
Az S-35 kémiai hozamaira és a P-32-nek a rendszerből történő eltávolíthatóságára vonatkozó, tájékoztató jellegű kísérletek után vázoltuk a tapasztalataink alapján optimálisnak látszó technológiai sémát.

Bevezetés

Az S-35 magreaktorban történő előállítása két magfolyamat útján lehetséges:



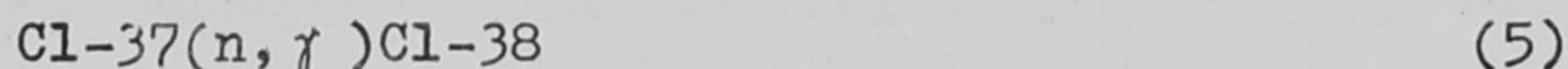
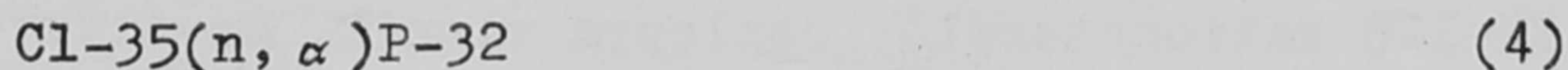
és



Az első magfolyamat termikus neutronok hatására megy végbe legnagyobb valószínűséggel. Azonban az S-35 4,18 %-os természetes gyakorisága miatt az elérhető legnagyobb fajlagos aktivitás kicsiny. E mellett számolnunk kell az S-32(n,p)P-32 folyamatban képződő P-32 ($T_{1/2} = 14,7$ nap) nagymértékű szennyező hatásával is. Az S-36(n, γ)S-37 folyamat terméke, az S-36 0,0136 %-os kicsiny gyakorisága és az S-37 5 perces felezési ideje miatt, nem jelent komolyabb radioaktív szennyezőt.

Hordozómentes S-35 előállítása az említett két magfolyamat közül csak a második folyamat útján lehetséges. Ez a folyamat gyors és termikus neutronok hatására egyaránt végbemegy. Lassu neutronok esetében a természetes atomi hatáskeresztmetszet 0,13 barn. [1]

A természetes klór két izotóp, a Cl-35 (75,4 %-os gyakoriság) és a Cl-37 (24,6 %-os gyakoriság) keveréke. Ezért természetes klórnak neutronokkal történő besugárzásakor az alábbi mellékfolyamatok mehetnek végbe:



	Cl-37/n,p/S-37	(6)
és	Cl-37/n, α /P-35	(7)

A (3)-(7) folyamatokban képződő radioaktív magok nukleáris sajátosságait az I. táblázat mutatja.

1. táblázat

Iszotóp	σ /barn/	Felezési idő	Energia /MeV/	
			β	γ
Cl-36	30	$4,10^5$ a.	0,716	
S-35	0,17	87,1 d.	0,167	
P-32		14,3 d.	1,718	
Cl-38	0,56	37,5 m.	1,11; 2,77; 4,81	1,60; 2,15
S-37		5,0 m.	1,6; 4,3	2,7
P-34		12,4 s.	3,2; 5,1	1,9

Az I. táblázat adataiból látható, hogy ésszerű aktiválási időt tekintve, a Cl-36 hosszú felezési ideje miatt nem szaporodik fel jelentős mennyiségben, a Cl-38, az S-37 és a P-34 pedig rövid felezési ideje miatt hamarosan lebomlik. A P-32 azonban feltétlenül radioaktív szennyezőnek tekintendő. Az S-35 és a P-32 mennyiségeinek N_{S-35}/N_{P-32} viszonyát termikus fluxusban történő aktivitással, valamint az aktiválási és bomlási idő növelésével lehet növelni.

Célanyagként a klórt olyan vegyületformában célszerű alkalmazni, mely a sugárzásnak és hőnek nagymértékben ellenáll, amelyben a klór %-os mennyisége nagy, a molekula többi atomjainak aktiválási hatáskeresztmetszete kicsiny, ezek radioaktivitásának zavaró hatása minimális és az S-35-nek a célanyagtól történő elválasztása egyszerűen megvalósítható. A II. táblázat néhány célanyag nukleáris sajátosságait mutatja.

Hordozómentes S-35 előállításának jelenlegi módszerei

Az eddigi módszerek közül kettőt emelünk ki. Hordozómentes S-35 preparátumot az Oak Ridge-i laboratóriumokban KCl neutronbesugárzása útján készítenek [2]. A besugárzott KCl-ot mindaddig állni hagyják, amíg a K-42 izotóp le nem bomlik (kb. 120 óra), majd vízben feloldják. Oldáskor az S-35-öt tartalmazó alakok valószínűleg szulfáttá oxidálódnak. A KCl vizes oldatát alumíniumforgácsot tartalmazó oszlopon engedik át, amikor is a P-32 alumíniumon szelektíven adszorbeálódik. Az alumíniumról távozó oldatot Amberlite IR-120 kationcserélő oszlopra viszik. Az oldatban lévő kálium-ionok a gyan-tán megkötődnek, helyettük hidrogén-ionok mennek oldatba. Az effluensből

II. táblázat

Cél- anyag	Izo- tóp	Elő- ford. %	Reak- ció	Termék	σ (barn)	$T_{1/2}$	Energia MeV		Megjegyzés
NaCl Cl%: 60,7	Na-23	100	(n, γ) (n, p) (n, α)	Na-24 Ne-23 F-20	0,6	14,9 h. 40,0 s. 12,0 s.	1,39 4,2 5,1	1,38; 2,758 1,6	
KCl Cl%: 47,56	K-39 K-41	93,1 6,9	(n, γ) (n, p) (n, α) (n, γ) (n, p) (n, α)	K-40 A-39 Cl-36 K-42 A-41 Cl-38	3,0 1,00	$1,4 \cdot 10^9$ a. 2,7m 265 a. $4 \cdot 10^5$ a. 12,4 h. 1,8 h. 38,5 m.	1,4 2,1; 0,56 0,716 3,6; 2,4 1,25; 2,55 1,11; 2,77; 4,81	1,5 ? 1,5 1,3 1,6; 2,15	A természetben is megtalálható
FeCl ₃ Cl%: 65,55	Fe-54 Fe-56 Fe-57 Fe-58	5,9 91,52 2,245 0,33	(n, γ) (n, p) (n, α) (n, γ) (n, p) (n, α) (n, γ) (n, p) (n, α) (n, γ) (n, p) (n, α)	Fe-55 Mn-54 Cr-51 Fe-57 Mn-56 Cr-53 Fe-58 Mn-57 Cr-54 Fe-59 Mn-58 Cr-55	2,2 0,9	2,94 a. 310 d. 26 d. 2,59 h. 7,0 d. 46 d. 1,3 h.	1,0 2,86; 1,05; 0,73 1,0 0,46	K. 0,835; K 0,32; 0,267; K 0,845; 1,81; 2,13; 2,7; 3,0 0,117; 0,134; 0,22; 0,35; 0,69 1,1; 1,3	Stabilis izotóp Stabilis izotóp Stabilis izotóp Stabilis izotóp Nem ismeretes

- amely az S-35 sósavas oldata - a sósavat kis vacuumban történő desztillálással távolítják el, majd az edény falán adszorbeálódott S-35-öt 0,1 N HCl-al oldják le, melegítés közben.

Wilk M.B. megállapítja [3], hogy az ioncserés sótalánítás nem célravezető, mivel egy 12,7 mm átmérőjű, 152,4 mm hosszú Dowex-50 oszlopon az S-35 több, mint 50 %-a megkötődik. Ezt az effektust mi egy 14 mm átmérőjű, 460 mm hosszú, tehát lényegesen nagyobb Dowex-50 oszlop alkalmazásakor nem észleltük.

Wilk módszere [3] mellőzi az ioncsere alkalmazását. Ezen módszer szerint a besugárzott KCl- vagy NaCl-ból telített vizes oldatot készítenek, amelybe sósav gázt vezetnek. A KCl és a NaCl fő tömege kiválik a tömény sósavas oldatból. A sótartalom 99,8 %-os csökkentése céljából NaCl esetében egyszeres, KCl esetében - a KCl nagyobb oldékonysága miatt - kétszeres kicsapást kell alkalmazni. A csapadékos oldatot szűrik és a csapadékot kevés tömény sósavval mossák. A szüredék az S-35 sósavas oldata, mely P-32 aktív szennyezőt és több-kevesebb klorid-só szennyezést is tartalmaz. Az S-35 hozama KCl esetén 94,6 %, NaCl esetén pedig 98,4 %. 87,1 napos aktiválási periódust, $5 \cdot 10^{12}$ neutron. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ fluxust, 0,13 barn hatáskeresztmetszetet és egyszeres kicsapást feltételezve az aktivitás/sótartalom viszony KCl esetén 2 mC/mg, NaCl esetén pedig 3,5 mC/mg.

Kísérleti rész és tárgyalás

Hordozómentes S-35 előállításának említett módszerei - újabb technológiai lépések beiktatása nélkül - nem adhatnak megfelelő tisztaságu preparátumot. Az első módszerrel végső termékként az S-35 0,1 N HCl-as oldata nyerhető. A viszonylag nagy mennyiségű kálium eltávolításához nagy gyantaágyra van szükség. Ennek az alkalmazása pedig az S-35-öt tartalmazó 0,1 N HCl-as oldat gyantával való meg nem engedhető mértékű szennyeződését vonja maga után.

Amennyiben gondoskodás történik a szerves maradék eltávolításáról, - úgy látszik - a módszer megfelelő tisztaságu S-35 preparátumot eredményez. Azonban az S-35-nek a nagyméretű gyanta-ágyon állítólagosan bekövetkező adszorpciójára, s ezzel kapcsolatosan a kémiai műveletek hozamára vonatkozóan, jelen munkáig, semmiféle támpontul szolgáló adat nem állt rendelkezésünkre.

Wilk módszerének teljesítőképesége lényegesen kisebb. Bár hordozómentes S-35-öt eredményez, a nyert preparátum sem kémiai, sem radiokémiai értelemben nem tekinthető megfelelő tisztaságúnak.

Ezeket a tényeket figyelembe véve olyan technológiai eljárás kidolgozását kíséreltük meg, amely kielégítő hozammal, kifogástalan tisztaságu S-35 preparátumot eredményez. Kísérleteinkhez Na-, illetve KCl helyett FeCl_3 -at választottunk célanyagként, hogy szükség esetén elkerülhessük a nagy gyanta-ágy alkalmazását, valamint a könnyűnek nem mondható sósavas kicsapást.

Tájékoztató jellegű kísérleteket végeztünk a FeCl_3 direkt hidroxidos lecsapásánál, a FeCl_3 éteres extrakciójánál stb. bekövetkező S-35 veszteség megállapítására, valamint a P-32-nek $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ -on történő leválására vonatkozóan. A kísérleteinkhez felhasznált P-32 izotóp fajlagos aktivitása 20,1 mg P/mC, az S-35-é pedig 1,3 mg S/mC volt. Az aktivitások mérését minden esetben a szokásos GM-csőves számlálási technikával végeztük, végablakos GM csövet alkalmazva.

Kísérleteink során egy-egy kísérleti próbához 1 g FeCl_3 -at és indikálásra 0,1 μC S-35 aktivitást alkalmaztunk. Az 0,1 μC S-35 (az S-35 preparátum fajlagos aktivitásából számolva) 0,00013 mg S-el társult. Ha figyelembe vesszük azt, hogy $5 \cdot 10^{12}$ neutron. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ fluxust, 0,13 barn hatáske- resztmetszetet és 87,1 napos aktiválási periódust feltételezve 1 g FeCl_3 be- sugárzásakor ~ 70 mC S-35 képződik és ez 0,0016 mg S-nek felel meg, megállá- pithatjuk, hogy kísérleteinket a hordozómentes állapotnak megfelelő, alacsony kénkoncentrációk mellett végeztük.

A FeCl_3 hidroxidos lecsapása. 10 g szublimált FeCl_3 -at kétszer desz- tillált vízben 200 ml-re oldottunk. Az oldathoz, feltöltés előtt, 1,006 μC , szulfát formában lévő S-35-öt adtunk. ("A"oldat.) Az "A" oldatból a III.táb- lázat szerinti összeállításban oldatsorozatot készítettünk. A sorozat minden

III.táblázat

Összetétel	NH_4OH	Keverési idő /perc/	S-35 hozam [†] /%/
20 ml "A" oldat	Kis feles- legben	15	94,1
20 ml "A" oldat	Kis feles- legben	15	100,0
20 ml "A" oldat + 80 ml H_2O	Kis feles- legben	15	99,9

[†]A hozamok 2-2 párhuzamos kísérlet középértékei.

egyes tagjából kis feleslegű ammónia hozzáadásával lecsaptuk a FeCl_3 -at, szo- bahőmérsékleten, 5 perces keverés közben. Lecsapás után még 10 perces keve- rést alkalmaztunk, majd a csapadékos oldatot No. 640 dd kvantitatív szűrőpa- piron szűrtük. A csapadékot négyszer 5-5 ml ammóniás vízzel mostuk. A szűr- leteket az ammónia elfőzése után 50-50 ml-re vettük fel és ezekből 3-3 0,7 ml-es mennyiséget vettünk ki aktivitás mérés céljából. A mért aktivitás ér- tékekből - önabszorpciós korrekció végzése után - kiszámítottuk az S-35 visszanyerésének hozamát. (III.táblázat.)

A FeCl_3 ioncserés megkötése. Az "A" oldatból 20 ml-t egy 14 mm átmé- rőjű, 460 mm hosszú, 0,2-0,32 mm szemcseméretű Dowex-50(H^+) gyantát tartal- mazó oszlopra vittünk. 60 ml kétszer desztillált vízzel utánmostunk és az effluenst 100 ml-re vettük fel. Egy aliquot rész radioaktivitásának meghatá-

rozása alapján a hozam 99,3; 97,7 és 99,6 %-nak adódott, három párhuzamos kísérlet esetében.

Az effluens aktiv szenes derítése. Az effluensben oldott szerves anyag az effluens bepárlásakor igen kis mennyiségű, sötétbarna színű maradékot ad. Ez a maradék H_2O_2 -vel csak nehezen roncsolható el. Megpróbálkoztunk ezért a szerves anyag aktiv szénen történő megkötésével.

Az effluensekből 50-50 ml-t 0,5-0,5 g aktiv szénrel ráztunk, szobahőmérsékleten, egy óra hosszat. Szűrés után a szűrletek maradékmenteseknek bizonyultak, de az S-35-nek 68,2; 67,5 és 69,3 %-a adszorbeálódott az aktiv szénen.

A $FeCl_3$ éteres extrakciója. 5 g szublimált $FeCl_3$ -ot 8 N HCl -al 50 ml-re oldottunk. Feltöltés előtt az oldathoz egy csepp 30 %-os H_2O_2 -t és 0,503 μC , szulfát formában lévő S-35-öt adtunk. Ebből az oldatból 10-10 ml-t etiléterrel extraháltunk, folyamatos üzemű extraktorban [4]. Az éter által a vizes fázisból kioldott sósavat időnként utántöltéssel pótoltuk. 1 1/2 órás extrakció után a vizes fázisokat vízfürdőn félnedvesre pároltuk, a maradékokat kétszer desztillált vízzel 25-25 ml-re vettük fel. Az S-35 visszanyerése 97,5 és 98,3 %-os volt.

A P-32 $Fe(OH)_3$ -on történő leválása. 0,14 μC , foszfát formában lévő P-32-t és különböző mennyiségű $FeCl_3$ -at tartalmazó 25 ml-es oldattérfogatokból a vasat ammóniával lecsaptuk. A lecsapást szobahőmérsékleten és 100 $^{\circ}C$ -on végeztük, állandó keverés közben. 15 perces keverés után a csapadékos oldatokat No.640 dd szűrőpapíron szűrtük, a csapadékokat négyszer 5-5 ml ammóniás vízzel mostuk. A szűrleteket az ammónia elfőzése után 50-50 ml-re vettük fel. A szűrletek radioaktivitásának mérése alapján kiszámítottuk a P-32 oldatban maradt mennyiségeit. (IV.táblázat.)

IV.táblázat

$FeCl_3$ mennyisége /g/	NH_4OH	Hőmérséklet	P-32 oldatban (%) ⁺
0,01	Kis feleslegben	Szobahőmérsékleten	29,3
0,04	Kis feleslegben	Szobahőmérsékleten	< 0,5
0,10	Kis feleslegben	Szobahőmérsékleten	< 0,3
0,05	Nagy feleslegben	100 $^{\circ}C$	5,3
0,10	Nagy feleslegben	100 $^{\circ}C$	1,2

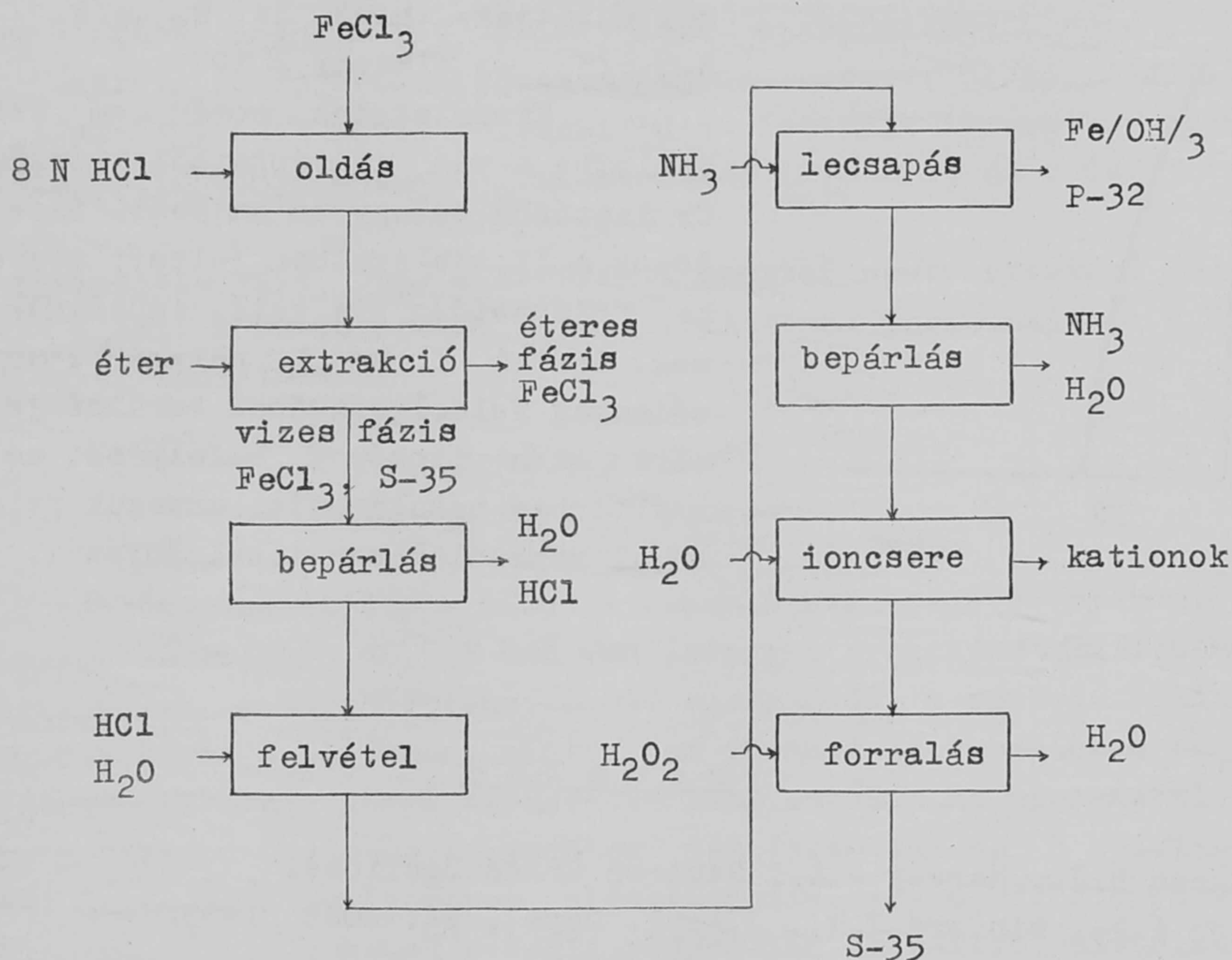
⁺ A %-os mennyiségek 2-2 párhuzamos kísérlet középértékei.

Tájékoztató jellegű kísérleteinkből az alábbiak állapíthatók meg:

1. Wilk megállapításával ellentétben, az éteres extrakció mellett az ioncserés ciklus és a FeCl_3 hidroxidos lecsapása is alkalmazható hordozómentes S-35 előállítási technológiájában anélkül, hogy komolyabb mértékű S-35 veszteség állna elő. A FeCl_3 hidroxidos lecsapását ezért nem célszerű itt alkalmazni, mert bár a P-32-t eltávolítja az oldatból, nem oldja meg a rendszer sómentesítését.

2. Az ioncserés effluens aktív szén kezelésére nem célszerű a nagy-mértékű S-35 veszteség miatt. (Tapasztalataink szerint az S-35 veszteség csökkenthető az aktív szén alkalmazott mennyiségének csökkentésével, csak hogy ez esetben fennáll az a lehetőség, hogy a szerves maradék megkötése nem kvantitatív.)

3. Neutronokkal besugárzott FeCl_3 -nak hordozómentes S-35-re történő kémiai feldolgozása többféle technológiai séma szerint történhet.



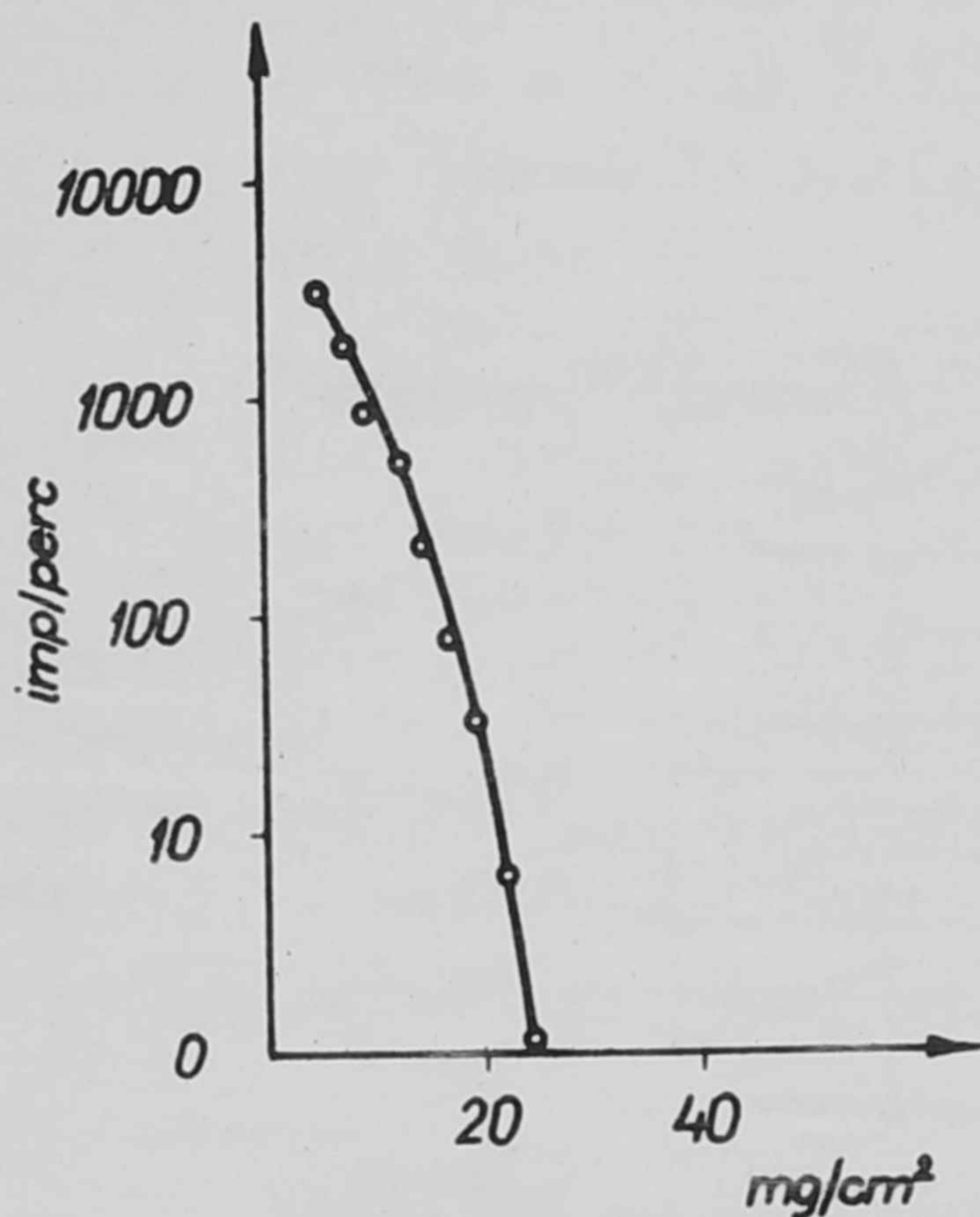
1. ábra

Kísérleti tapasztalataink alapján az 1. ábrán bemutatott sémát tartjuk optimálisnak.

1 g FeCl_3 -at, 1,006 μC $\text{S-35}/\text{SO}_4^{2-}/$ -ot, 0,14 μC $\text{P-35}/\text{PO}_4^{3-}/$ -ot és 0,83 μC $\text{Fe-59}/\text{Fe}^{3+}/$ -t tartalmazó 10 ml 8 N HCl-os oldatot kétszer 10 ml, 8 N HCl-lel telített etiléterrel extraháltuk. A vizes maradékot vízfürdőn bepárol-

tuk, majd 1 ml 0,1 N HCl-lel történő oldás után kétszer desztillált vízzel 10 ml-re vettük fel. A visszamaradt Fe/III/-at szobahőmérsékleten, 15 perces keverés közben, kis feleslegű ammóniával lecsaptuk. A csapadékot No. 640 dd szűrőpapíron szűrtük és a csapadékot kétszer 5 ml ammóniás vízzel mostuk. A szűrletet kb. 5 ml-re bepároltuk és egy 6 mm átmérőjű, 120 mm hosszú, 0,32-0,2 mm szemcseméretű Dowex-50(H⁺) gyantát tartalmazó oszlopra vittük. 5 ml kétszer desztillált vízzel történő utánmosás után az effluenst 1/2 térfogatu 30 %-os H₂O₂-vel forraltuk és a H₂O₂ elbomlása után 50 ml-re vettük fel. Az S-35 visszanyerése szervesetlen és szerves maradéktól mentes, ~ 10⁻³ N sósavas oldatban 97,8 %-os.

A preparátum radiokémiai tisztaságát alumínium-abszorpciós analízissel vizsgáltuk meg. Az 50 ml térfogatu effluensből egy aliquot részt alumínium mérőedénykében, infra-lámpa alatt szárazra pároltunk. Az így nyert preparátum radioaktivitását növekvő vastagságu alumínium abszorbensen keresztül mértük. A mért impulzusszám értékeket az abszorbens rétegvastagságának függvényében a 2. ábrán tüntettük fel. A mérési adatok azt mutatják, hogy az N_{S-35}/N_{P-32} és az N_{S-35}/N_{Fe-59} viszony $\geq 10^4$.



2. ábra

Kísérleteink során nem vettük figyelembe a vas izotópjaiból képződő Mn és Cr izotópok szennyező hatását. Ezek az izotópok a II. táblázatban jelzett magreakciókban feltehetően kis valószínűséggel képződnek. Kémiai formájuk nagymértékben függ a célanyag feldolgozásának körülményeitől. Ezért ezen izotópok befolyását célszerűbb reaktorban besugárzott anyagok feldolgozásával kapcsolatosan tanulmányozni.

I r o d a l o m

- [1] Hughes D.J., Harvey J.A., Neutron Cross Sections.
- [2] Rupp A.F., Binford F.T., J.Appl. Phys., 24, 1069 /1953/
- [3] Wilk M.B., Can.J.Res., 27, 475 /1949/
- [4] Imre L., Anorg. und Allg. Chem., 166, 1 /1927/

Érkezett 1959. január 27.

KFKI Közlemények 7.évf.1-2.szám,1959.

HORDOZÓMENTES RADIOAKTIV IZOTÓPOK ELŐÁLLÍTÁSA V.
HORDOZÓMENTES RADIOAKTIV IZOTÓPKÉSZITMÉNYEK ELŐÁLLÍTÁSA AZ
ELEKTROLIZIS MÓDSZERÉVEL I.

Irta: Molnár József

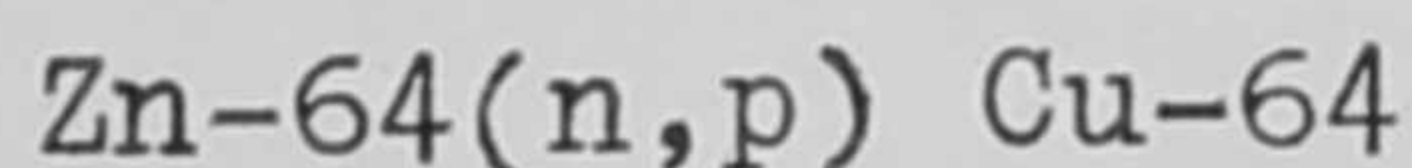
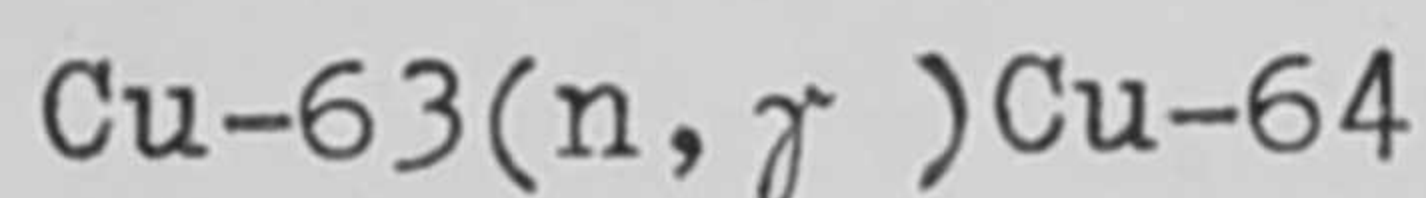
Magkémiai Osztály

Összefoglalás

Tanulmányoztuk a Cu-64, Po-210, Ag-111 izotópok elektrokémiai elválasztását a megfelelő target anyagok mellől; az elektrokémiai műveleteknél felhasználtuk az Imre L. által javasolt aszimmetriás elektród-módszert. Technológiai eljárást dolgoztunk ki hordozómentes Cu-64 és Ag-111 előállítására.

Közismert dolog a réz jelentősége a technikában, növényvédelemben stb., radioaktív izotópja érdeklődésre tarthat számot. Hazai előállítását az is indokolja, hogy csak rövid felezési idejű izotópja ismeretes. Leghosszabb felezési idejű izotópja a Cu-64 (felezési idő 12,8 óra) és a Cu-67 (felezési idő 60 óra).

Tekintetbe véve, hogy a kísérleti reaktor neutronfluxusa fog rendelkezésünkre állni, a Cu-64 izotóp hazai előállítása szempontjából a következő magreakciókkal számolhatunk:



Hordozómentes izotóp a második reakció segítségével nyerhető. A Zn^{64} a természetes keverékben 48,9 %-ban van jelen; a reakciónak kb. 1,5 MeV neutron-energiánál van a küszöbértéke. 2 MeV energiánál a reakció hatáskeresztmetszete 0,2 barn. E körülmény miatt nem várható jó termelés a reaktorban, mivel a neutronok száma közel exponenciálisan csökken az energiával. Ismeretes, hogy a Szilárd-Chalmers folyamatok nem váltották be a hozzájuk fűzött reményeket hordozómentes izotópok előállítására, így a várható rossz kitermelés ellenére foglalkoztunk a fenti reakcióban keletkező súlytalan mennyiségű rézizotóp elválasztásával a besugárzott cink mellől. Az előállítás gazdaságosságára vonatkozóan végleges ítéletet csak akkor mondhatunk, ha a magreakciót reaktorban is megvizsgáltuk.

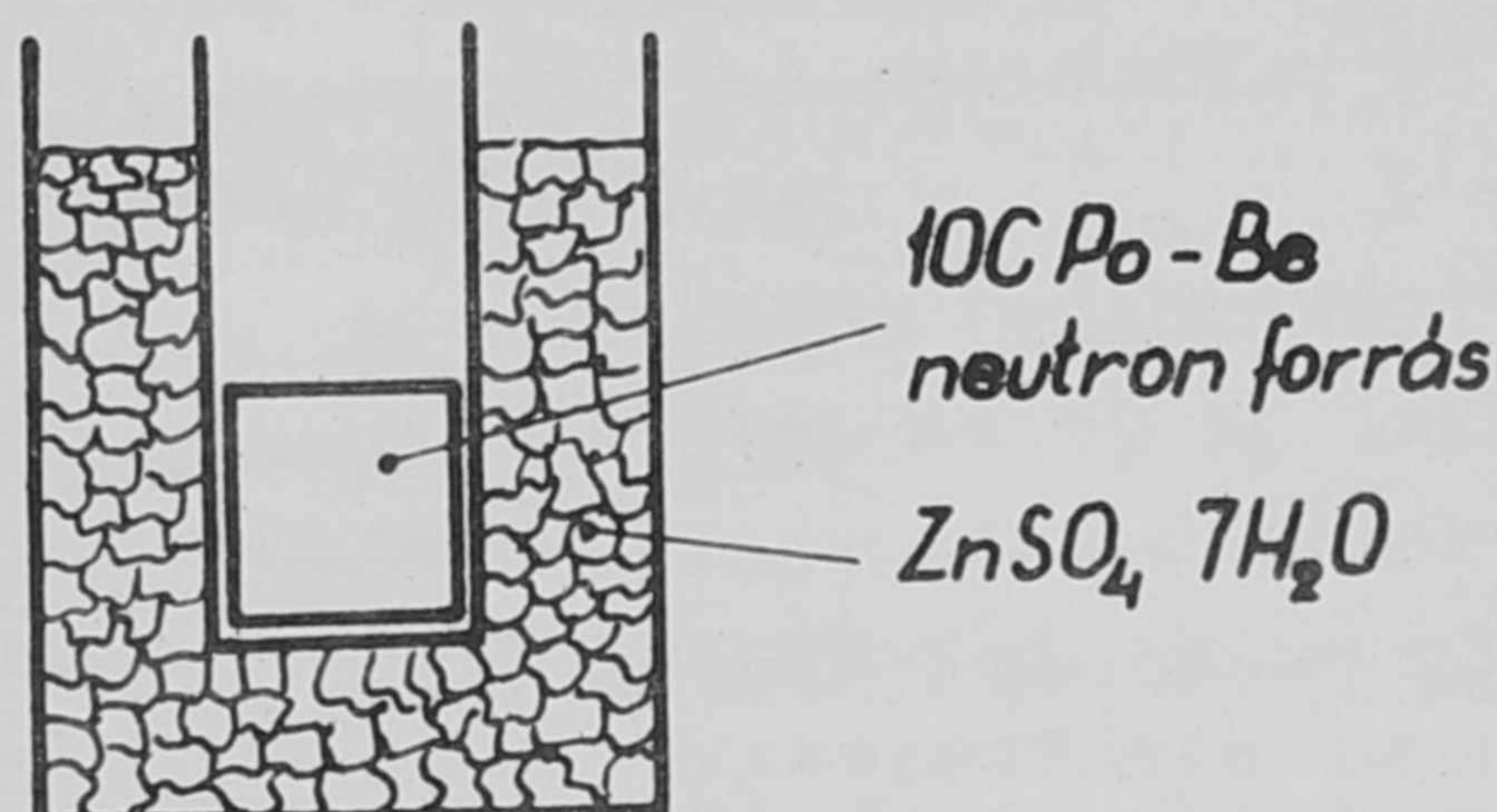
Irodalmi adatok szerint a keletkezett súlytalan mennyiségű Cu-64 elválasztása a besugárzott cink mellől, egyebek közt úgy történhet, hogy a Cu-64-et tartalmazó cinksó oldatából a rézizotópot cinkporral kicementálják, a cinkport savban oldják, a kapott oldatból az izotópot hidrogénnel telített platinafóliára választják ki [1].

Mi az elválasztásra elektrokémiai eljárást választottunk, mivel a cink és a réz standard potenciálja között nagy a különbség (1,107 V).

A kereskedelmi forgalomban kapható rézizotóp nagy mennyiségű hordozót tartalmaz, így modell-kísérleteket nem végezhattünk. Ezért 10 curie-s Po-Be neutronforrás segítségével közvetlenül magreakcióban állítottuk elő cinkből a Cu-64 izotópot és így tanulmányoztuk az elválasztást. A neutron-

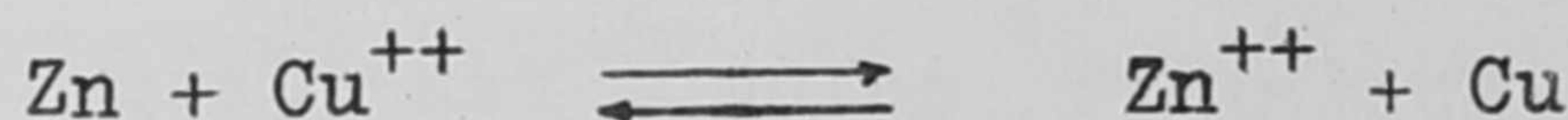
forrás erős igénybevétele miatt három alkalommal végeztünk besugárzást a következő elrendezésben:

A kis $\sim 10^7/n/cm^2 \cdot sec$ fluxus miatt 50 g fémcinknek megfelelő cinkszulfát vegyületet sugároztunk be. A besugárzás időtartamát tízszeres felezési idővel egyenlőnek választottuk. Ilyen körülmények között kb. 0,01 μC mennyiségű izotóp keletkezett. Bár a



1. ábra

Elrendezés a $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ besugárzására neutronforrás segítségével



folyamat egyensúlyi állandója az elektromotoros erőből számítva igen nagy

($K \sim 10^{38}$) elektrolizissal az elválasztás nem érhető el egy lépésben; a besugárzott cinksó oldatából közvetlen elektrolízis esetén cinkleválás indul meg olyan elektród-potenciálnál, amelynél a Cu-64 leválása még csak kis sebességgel történik.

Ezért a következőképpen jártunk el: a besugárzott cinkszulfátot 300 ml vízben oldottuk. 0,2 g p.a. kereskedésbeli cinkport adva hozzá, 1 óra hosszat kevertük az oldatot. A cinkport dekantálás, mosás után 20 %-os p.a. sósavban oldottuk és kvarcsészében szárazra pároltuk. A maradékot 20 ml 0,001 n salétromsavban oldottuk és a következő elrendezésben elektrolizáltuk:

Katód: 20 mm átmérőjű platinakorong, melynek egyik oldala paraffin-réteggel van bevonva.

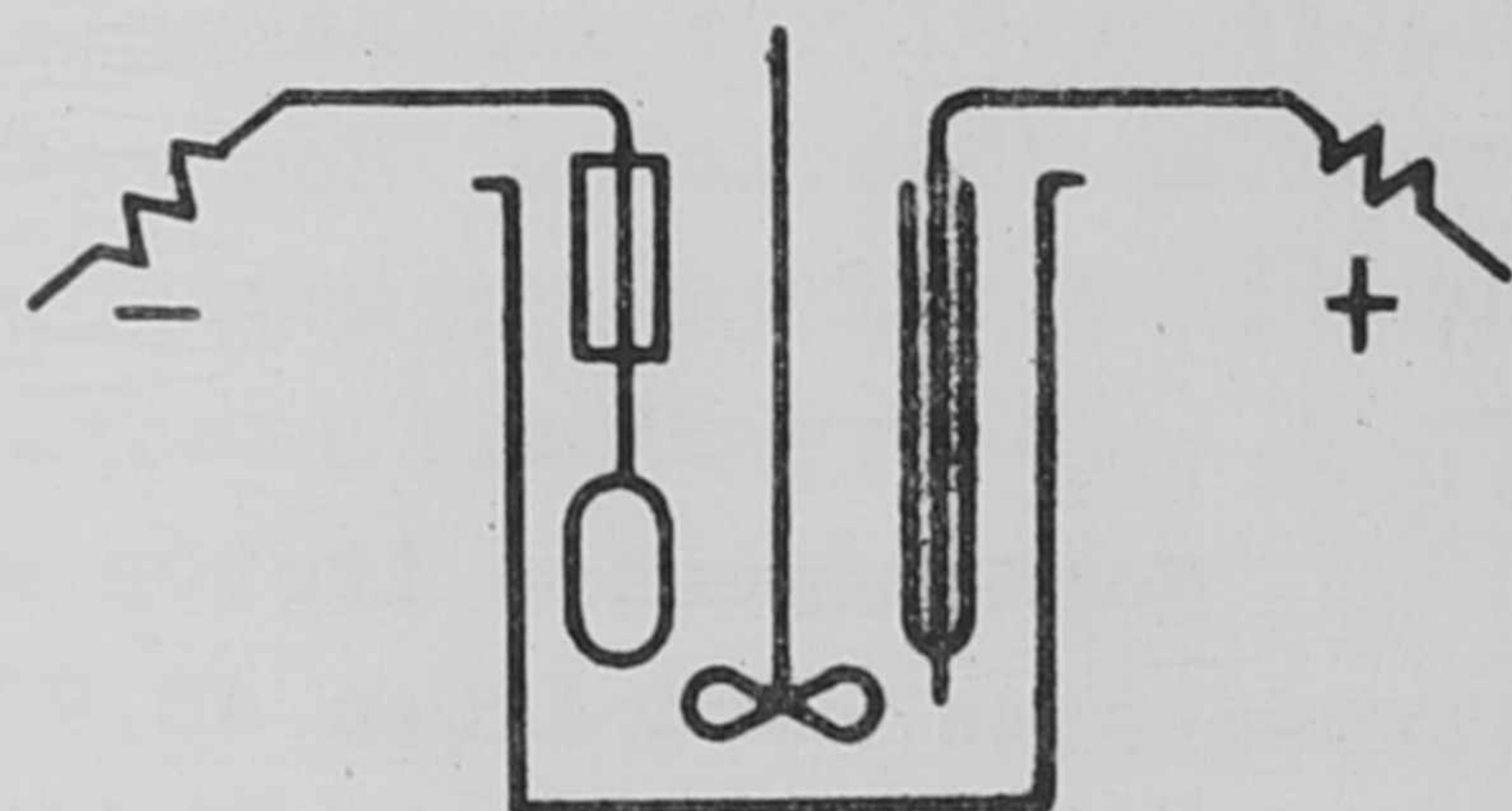
Anód: 0,3 mm átmérőjű, 3,1 mm hosszú platinatű üvegbe forrasztva. Az anód-katód felület aránya 1:100.

Hőmérséklet: 20 $^{\circ}C$.

Keverő fordulatszáma: 2-300 ford/perc.

A Cu-64 kiválását a platina-katód aktivitásának mérésével követtük.

Az adott körülmények között 2,5 v cellafeszültségnél indul meg a Cu-64 leválása, azonban egy vékony, néhány mg-os cinkbevonat is keletkezik a katódon. A katódról a bevonatot normál sósavban leoldottuk, az oldatot kvarc-



2. ábra

Az elektrolizáló berendezés elvi vázlata

csészében bepároltuk és 20 ml 4 pH-ju salétromsavban oldottuk. A fent leírt módon elektrolizálva a cellafeszültséget 4 V-ig kellett emelni ahhoz, hogy a Cu-64 leválás meginduljon. A kapott izotóp hordozómentes; analitikai mérleggel az elektród súlygyarapodása nem volt kimutatható.

Az elválasztás ilyen módon három lépésből áll: cementálás és kétszeri oldás, bepárlás, elektrolízis. A rövid felezési idő miatt kívánatosnak látszott csökkenteni a lépések számát. Ez a következő módon sikerült.

A besugárzott cinksó oldatát a már említett elrendezés szerint 2 V cellafeszültség mellett 5 percig elektrolizáltuk; ezáltal finom eloszlású cinkbevonat keletkezett a katód felületén, néhány mg súlyu. Utána a kapcsolófeszültséget 1,5 V-ra csökkentettük, melynél a cinkkiválás megszűnt. Ilyen módon egyrészt nagy felületű fémcinket sikerült előállítani az oldatban, másrészt a cementálást polarizációval segítettük elő. Ezzel a módszerrel sikerült kivonni a Cu-64-et a besugárzott cink mellől olyan kevés cink segítségével, amely mellől már egyetlen lépésben hordozómentesen elválasztható a Cu-64, az először említett elválasztási folyamat utolsó lépésénél leírt módon.

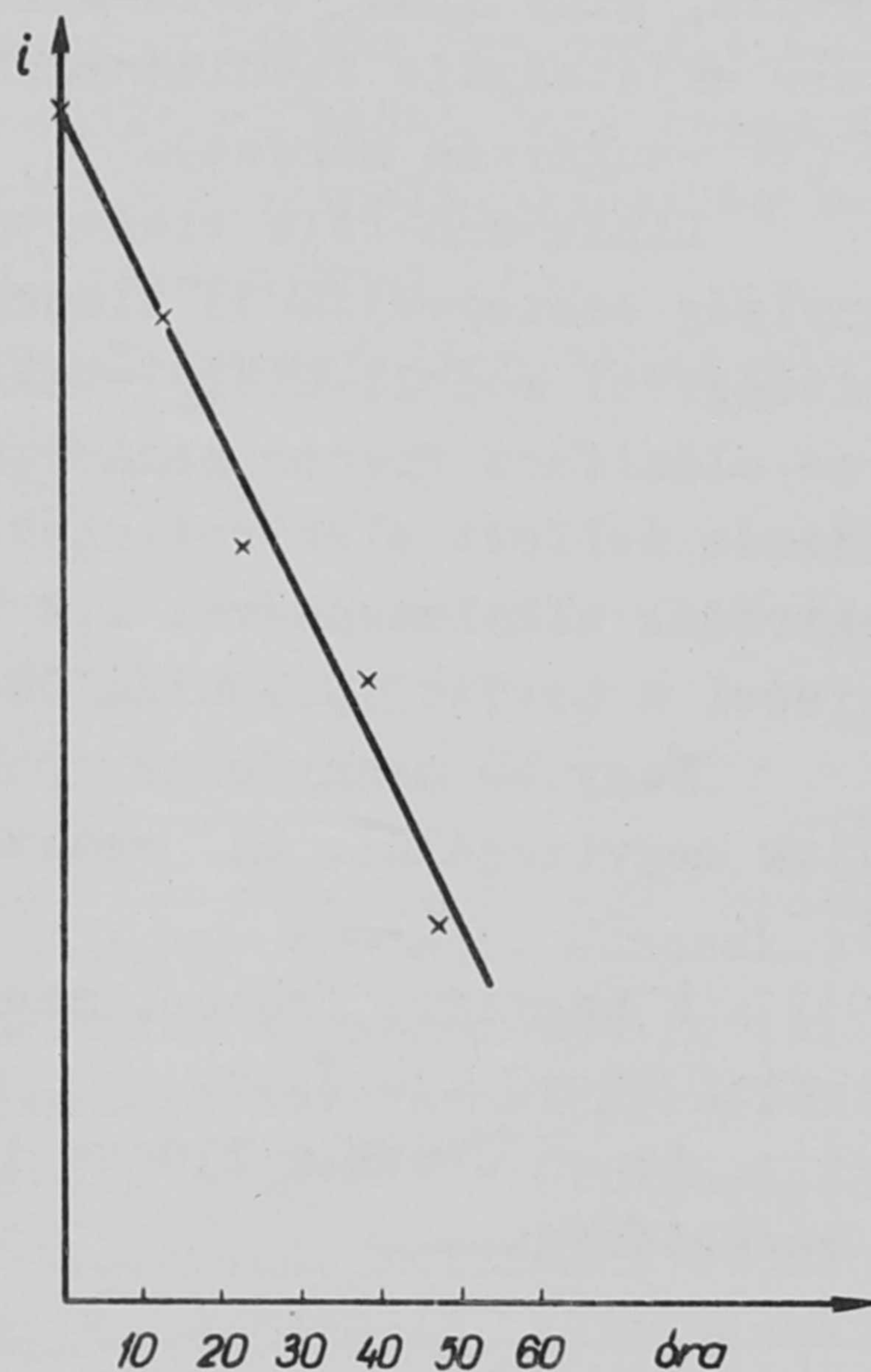
Mivel a keletkezett izotóp mennyisége csekély, kellő pontosságu kihozamot nem tudtam mérni; az oldatban maradó kis aktivitás mérése csak nagy hibával történhet. A végzett közelítő mérések szerint a keletkezett rézizotópnak mintegy 70-80 %-a nyerhető ki hordozómentesen a besugárzott cink mellől.

A kapott Cu-64 izotópot felezési idejének mérésével azonosítottuk (3. ábra). Az általunk kapott felezési idő 13,6 óra, a 12,8 óra irodalmi értékkel szemben. Az eltérés részben kísérleti hiba, részben arra vezethető vissza, hogy a $\text{Zn-67}(n,p)\text{Cu-67}$ reakcióban kismennyiségű 60 órás felezési idejű izotóp is keletkezett.

A polónium elsősorban mint γ -sugárzástól mentes neutronforrások alkatrésze jelentős; újabban statikus elektromos töltések megszüntetésére is használják.

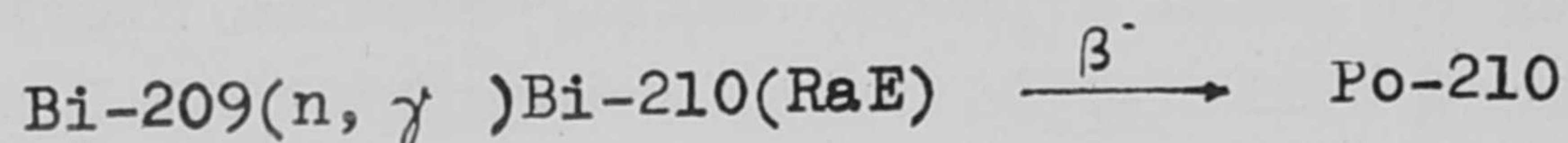
A polónium volt az első, radioaktív sajátága folytán felfedezett elem. Ez időtől kezdve számos kutató foglalkozott sajátágaival, igen kiterjedt irodalma van. Az előállítására ill. szeparációjára vonatkozó régebbi irodalom főként a radioólomból történő kinyerésével foglalkozik.

Jelenleg a polóniumot több curie-s mennyiségben atomreaktorokban állítják elő a következő magreakcióban:



3. ábra

A Cu-64 bomlásgörbéje



A Bi-209 az egyedüli stabilis bizmutizotóp, a reakció hatáskeresztmetszete viszonylag kicsi, 19 mbarn. A termelés szempontjából előnyös, hogy a termikus zónában lévő neutronokat lehet felhasználni.

Irodalmi adatok szerint [2] a besugárzott bizmut mellől a polóniumot csapadékos módszerekkel, speciális adszorpciós folyamatokkal, valamint desztillációval választják el. Az első két eljárás nem ad tiszta terméket, a desztilláció bonyolult berendezést igényel. Ujabban szolvens-extrakciós és ioncserés eljárásokat is dolgoztak ki.

Az elektrokémiai elválasztási módszerek részben elektrolizisen alapulnak, részben a polónium spontán kiválásán kevésbé nemes fémekre (réz, ezüst), valamint hidrogénnel telített platinára és palládiumra. Az elektrolízis területén utalások találhatók anódos és katódos kiválásra különböző adatokból, különböző áramsűrűségeknél; mindezek azonban megegyeznek abban, hogy csak közepes aktivitású (500 mC/cm²-ig) polónium preparátumok állíthatók elő.

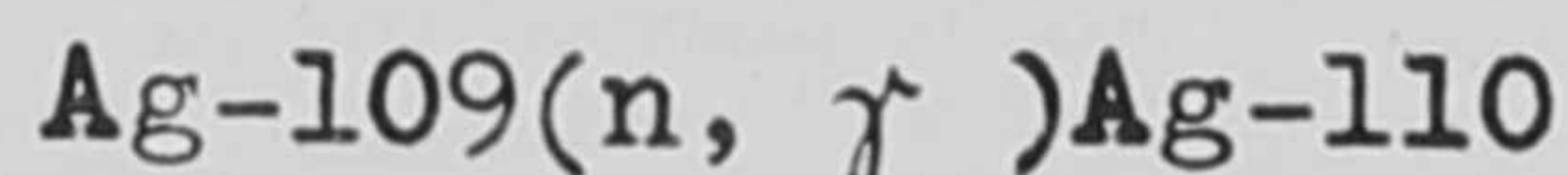
Ugy látszik tehát, hogy a polónium tracer mennyiségben másként viselkedik, mint több curie-s mennyiségben. Adott körülményeink között csak a tracer sajátosságait tanulmányozhattuk, részben csak méréstechnikai szempontból (α -sugárzás mérése).

Lindemann-féle elektrométerből és ionizációs kamrából a totális ionmennyiség összegyűjtésén alapuló mérőműszert állítottunk össze. E mérőműszer segítségével modell-kísérleteket végeztünk. 10 %-os bizmutnitrát n salétromsavas oldatához tracer mennyiségben polóniumot adtunk és a már említett elrendezés mellett elektrolizissel választottuk el a bizmuttól. Szimmetrikus elektródok alkalmazásával 1,2 V cellafeszültség mellett 100 perces elektrolizissel a bevitt polónium 98 %-át sikerült visszanyernünk hordozómentesen.

Nagyobb mennyiségű polónium elválasztásának feltételeit csak akkor tudjuk megvizsgálni, ha reaktorban nagy mennyiségű polóniumot állíthatunk elő.

A harmadik izotóp, amellyel foglalkoztunk, az ezüst 111-es, 7,5 nap felezési idejű izotópja.

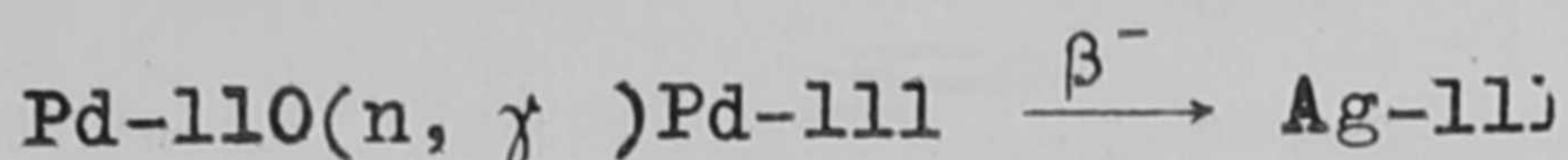
Az ezüstnek a 110-es izotópja állítható elő legkönnyebben a következő reakcióban:



A kereskedelmi forgalomban ez az izotóp kapható, azonban nem hordozómentesen.

Hordozómentes ezüst izotóp előállítására a következő magreakciók jöhetnek számításba (csak neutron reakciókat véve figyelembe):





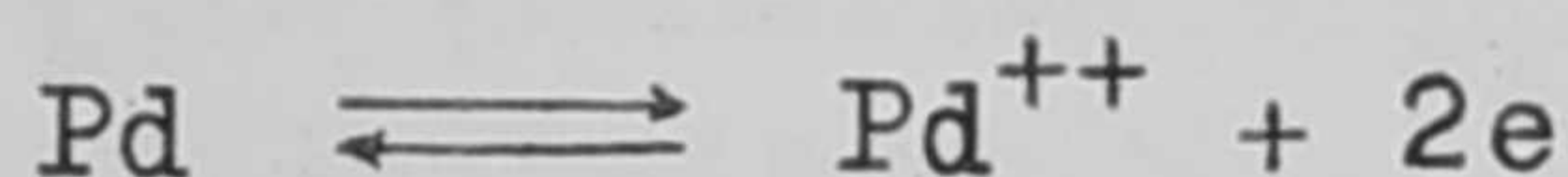
Termelési szempontból az első két reakció kiesik, mivel ilyen magas rendszámu elemnél a Coulomb-féle gát olyan nagy energetikai akadályt jelent a proton kilépésével szemben, hogy a reakció igen nagy energiájú neutronokkal megy csak végbe. Intézetünkben azonban több neutrongenerátor működik, melyekkel 14 MeV-es neutronok állíthatók elő, így a reakció magkémiai szempontból érdeklődésre tarthat számot. Egy tervbevetett együttműködés első lépéseként modell-kísérlet formájában megoldottuk az ezüst elektrokémiai elválasztását a kadmium mellől.

A harmadik reakció alkalmas hordozómentes Ag-111-es izotóp termelésére. A Pd-110 a természetes keverékben 13,5 %-ban van jelen. Termikus neutronok aktiválási hatáskeresztmetszete 0,3 barn. A reakció tehát biztosan megy, hozzáfoghattunk a nagymennyiségű palládium mellett lévő súlytalan ezüst-izotóp kémiai elválasztásának kidolgozásához.

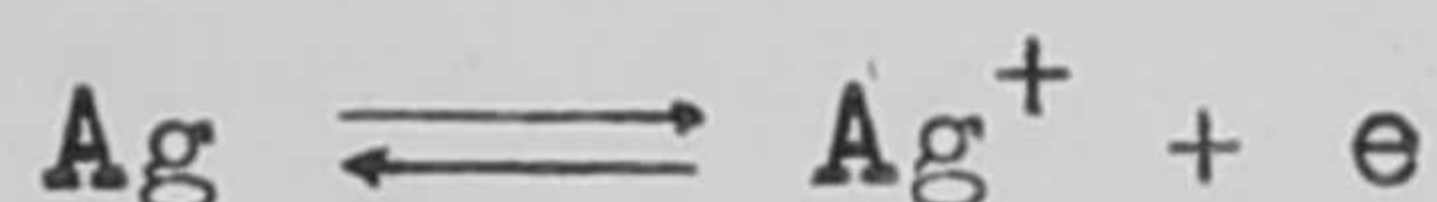
Irodalmi adatok szerint az elválasztás történhet úgy, hogy a besugárzott palládium fémet királyvizben oldják, 25 mg ezüstnitrátot adnak hozzá hordozóként, majd fölös ammónia jelenlétében az aktív és inaktív ezüstöt aszkorbinsavval szelektíve redukálják [3].

Más eljárás szerint az Ag-111-et tartalmazó oldatba preformált AgJ felületet visznek be; gyors izotópcseré révén az aktív ezüst nagy része a felületre megy. Az AgJ-t feloldják és az ezüstöt kielektrolizálják. Az ezüstjodidban lévő inaktív ezüst itt is jelentkezik hordozóként [4].

Az elektrokémiai elválasztás első pillanatra nehéz feladatnak látszik, mivel a



folyamat standard elektrokémiai potenciálja $\xi^0 = 0,83 \text{ V}$, míg az



folyamat standard elektrokémiai potenciálja $\xi^0 = 0,799 \text{ V}$. Tehát nemcsak igen közel van egymáshoz a két standard potenciál, hanem a palládiumé pozitívabb, mint az ezüsté. Így még frakcionált elektrolízis sem járhat sikerrel.

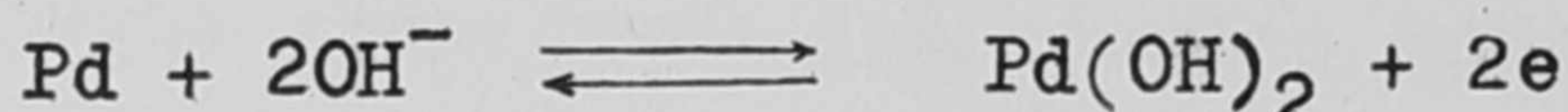
Első elképzelésünk az volt, hogy a radioaktív ezüstöt együttelecsapás módszerével visszük el a palládium mellől olyan hordozóval, melynek standard elektrokémiai potenciálja lényegesen negatívabb az ezüsténél. Alkalmasnak látszott e célra az egyértékű tallium, melynek standard elektrokémiai potenciálja $\xi^0 = -0,388 \text{ V}$ a



folyamatnak megfelelően. Ugyanakkor a TlCl, mint nehezen oldódó só, magával tudja vinni a kismennyiségű ezüstöt. Az elegykristályt feloldva már reményünk lehet az elválasztásra elektrolízis útján.

A kristályosítás szűrés, oldás stb. egyrészt időtrábló folyamatok,

másrészt a $TlCl$ kristály zárványként vihet magával palládiumot, ami szennyezi a terméket. Ezért ezekkel a vizsgálatokkal párhuzamosan olyan irányban is kísérleteztünk, hogy a palládiumot valamilyen módon komplexbe vigyük, ezáltal csökkentve a palládium-ionok aktivitását az oldatban. Ismeretes ugyanis, hogy a fémek elektrokémiai potenciálja erősen függ a velük érintkező oldat összetételétől; így pl. a



folyamat standard elektrokémiai potenciálja $\varepsilon^0 = 0,1$ V, tehát sokkal kisebb pozitív érték, mint a fentebb már említett folyamaté. Ez a tény egyuttal a lúgos oldatok felé irányította a figyelmet.

Azt találtuk, hogy $PdCl_2$ vizes oldatából az ammónium-hidroxid csapadékot választ le, mely az ammóniumhidroxid feleslegében feloldódik (melegítés az oldást elősegíti). A képződött komplex szerkezetét nem tanulmányoztuk. Ebből az oldatból a súlytalan mennyiségű ezüstöt közvetlenül, egy lépésben hordozómentesen el lehet választani elektrolizissal.

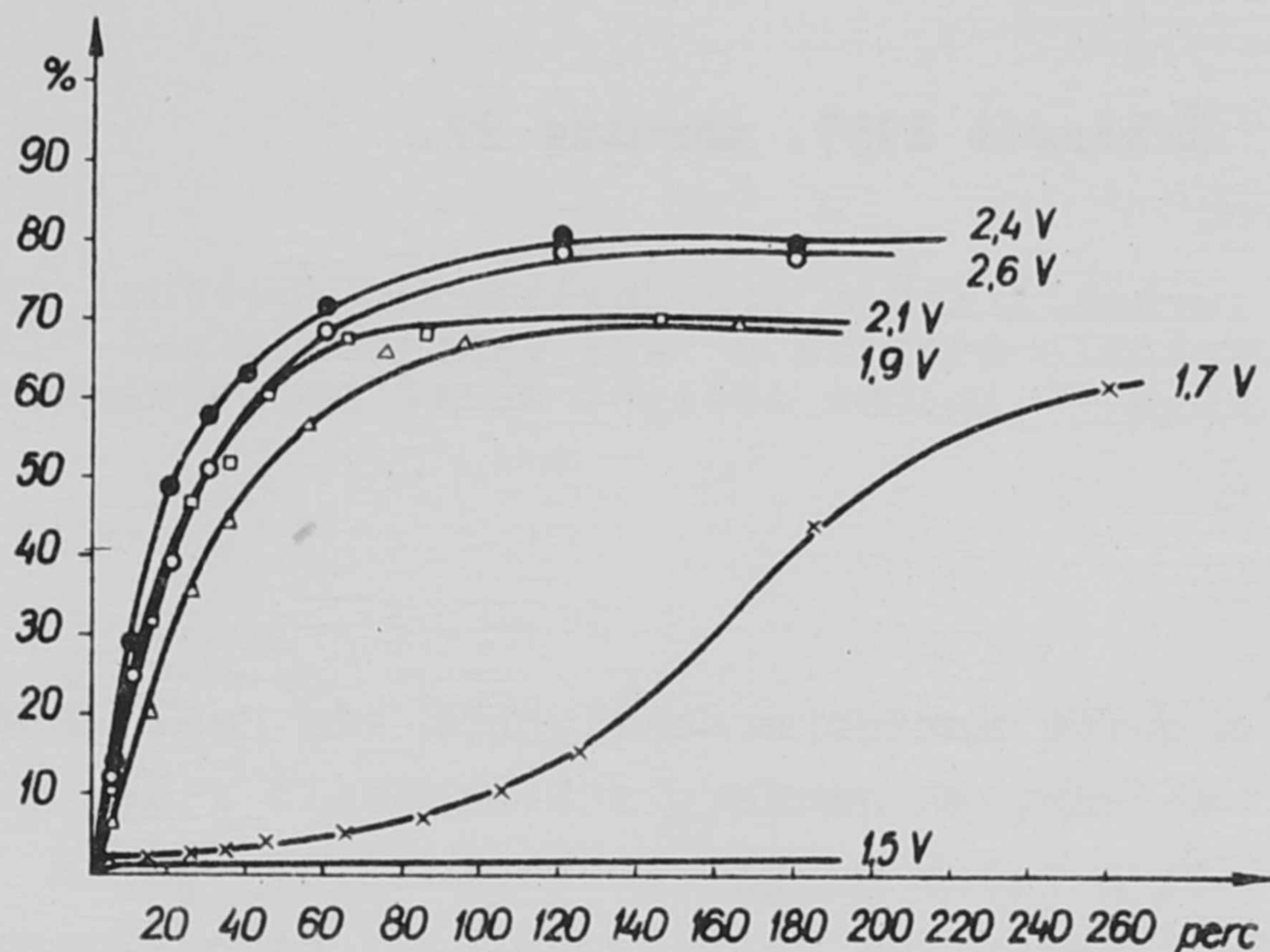
A vizsgálatokat modell-kísérletek formájában végeztük. P.a. $PdCl_2$ 0,1 %-os oldatának 20 ml-éhez 0,1 ml Ag-110-et tartalmazó indikátort adtunk, mely 1,6 γ ezüstöt tartalmazott. Az oldathoz annyi 1 m NH_4OH oldatot adtunk (0,7 ml), hogy a keletkezett csapadék éppen feloldódjon. A kapott oldatot 20 $^{\circ}C$ hőmérsékleten a már leírt módon elektrolizáltuk. Technológiai szempontból legfontosabb paraméterek szerepét vizsgáltuk meg az elválasztás tanulmányozásánál.

Megvizsgáltuk azt, hogy a különböző anód-katód felületi arányok mellett (azaz különböző elektród aszimmetriánál) milyen cellafeszültségnél indul meg az ezüst leválása, és milyen cellafeszültségnél a palládium leválása. Az elsőt radioaktív méréssel, utóbbit az elektród felületén megjelenő bevonat révén állapítottuk meg. Az eredményeket táblázat tartalmazza.

Elektród arány	Ag-leválás	Pd-leválás
1:1	0,8 V	1,8 V
1:25	1,0 V	2,6 V
1:50	1,2 V	3,2 V
1:100	1,2 V	3,4 V
1:400	1,2 V	4,0 V
1:1600	1,4 V	5,2 V
1:4500	1,8 V	6,8 V

Mint látható, 1:50; 1:100; 1:400 elektród-arányoknál 0,1 V határon belül megegyezik az ezüst leválásának cellafeszültsége; tovább növelve az aszimmetriát, a cellafeszültség ismét nő. Ha az ezüst és a palládium leválasztásának megindulásához szükséges cellafeszültségeket hasonlítjuk össze, akkor jól láthatjuk, hogy az aszimmetria növelésével szét lehet húzni az indulási cellafeszültségeket. Míg szimmetrikus esetben 1 V különbség mutatkozik, addig 1:4500 arány esetén ez a különbség már 5 V-ra emelkedik.

Megvizsgáltuk továbbá azt, hogy 1:4500 anód-katód arány esetén az elektrolízis sebessége, valamint a kielektrolizált ezüst százalékos mennyisége hogyan függ a cellafeszültségtől egyébként azonos körülmények között. Ezt mutatja a 4. ábra. Látható, hogy az elektrolízis sebessége és a kinyert mennyiség eleinte nő a cellafeszültséggel, majd ismét csökken. Az optimális kapcsolófeszültség 2,4 V. Az is látható az ábrából, hogy a bevitt ezüstnek ilyen körülmények között 80 %-a nyerhető ki a palládium mellől, egyetlen elektrolízissel. Vizsgáltuk a pH-



4. ábra

Az ezüst elektrolízisének sebessége a cellafeszültség függvényében

nak, pontosabban a NH_4OH feleslegének befolyását az elektrolízis sebességére és a kitermelésre. A vizsgálatok szerint az NH_4OH kétszeres feleslegéig semmiféle befolyás nem figyelhető meg.

A palládium töménysége szintén nincs befolyással az elektrolízis sebességére és a kitermelésre; 10-szer töményebb, azaz 1 %-os oldat esetén ugyanolyan eredményeket kaptunk, mint 0,1 %-os oldatok esetén.

A kielektrolizált ezüst hordozómentességét Sartorius-mérlegen az elektród súlygyarapodásából állapítottuk meg: két parallel mérés esetén az egyik elektród súlygyarapodása 26 γ , a másiké 31 γ volt. Ez a kis súlytöbblet a palládiumban lévő szennyezésekre vezethető vissza.

Tekintve, hogy a palládium drága fém, foglalkoztunk regenerálásával. Ha az oldatot 4 pH-ig viaszasavanyitjuk, a palládium elektrolízissel kiválasztható oldatból platinaelektrodra, melyről tömény salétromsavval le lehet oldani.

Az elmondott eredmények csak a legfontosabb technológiai adatokat tartalmazzák. Az elektrolízis feltételeinek alaposabb vizsgálatára (elektrodpotenciálok értékei, áramsűrűség időbeli alakulása, idegen ionok jelenlétének hatása, hőmérséklet hatása stb.) vonatkozó eredményeket a legközelebbi alkalommal fogjuk ismertetni.

I r o d a l o m

- [1] Erbacher, O., Herr, W., Egidio, V., Zeitschrift An.Chem. 256, 41 /1948/
- [2] Bagnall, K.W., Chemistry of the rare radioelements
/Butterworths Sci. Publ. 1957. London/
- [3] Rauser, G., Hahn, P.F., J.Am.Chem.Soc. 74, 2398 /1952/
- [4] Sundermann D.N., Meincke W.W., Science, 121, 777 /1955/

Érkezett 1959. március 27.

HORDOZÓMENTES RADIOAKTIV IZOTÓPOK ELŐÁLLÍTÁSA VI.
RADIOAKTIV IZOTÓPOK ELŐÁLLÍTÁSA SZILÁRD OLDATOK MÓDSZERÉVEL

Irta: Tóth Béla

Magkémiai Osztály

Összefoglalás

Ba-140 és Sr-89-90 radioaktív izotópok hordozónélküli előállításával kapcsolatos alapelvi vizsgálatokkal foglalkoztunk. Itt a szilárd oldatok statisztikus termodinamikájának tanulmányozása terén végzett eddigi vizsgálataink eredményeit közöljük.

Bevezetés

A radioaktív anyagok általában igen kis mennyiségben vannak jelen a velük végzett kémiai műveleteknél, s ezért viselkedésük gyakran nagymértékben eltér a makroszkópos mennyiségű anyag viselkedésétől. Éppen ezért a radioaktív izotópok előállításával kapcsolatosan tanulmányoznunk kell azokat a törvényszerűségeket, amelyek az ilyen végtelen kis koncentrációjú anyagok viselkedésére érvényesek.

A jelen munkában feladatul tűztük ki a mikromennyiségben jelenlévő alkáli földfémek viselkedésének vizsgálatát annak érdekében, hogy egyes radioaktív alkáli földfém-izotópokat hordozó nélkül és radiokémiai tisztaságban tudjunk előállítani az urán hasadási termékei közül. A rendelkezésünkre álló adatok szerint a fenti feladat megoldására legeredményesebbnek az elegykristály-, vagy a szilárd oldatok módszerének alkalmazása ígérkezett.

Mint ismeretes, az elegykristály-módszer alkalmazása a radiokémiában nem újkeletű, ennek ellenére az elegykristályképződés folyamatának mechanizmusát a legutóbbi időig sem sikerült megnyugtatóan tisztázni. A legtöbb magkémikus kutató ma is a klasszikus értelmezésben alkalmazza a szilárd oldatok módszerét egyes radioaktív atomfajták egymástól való elkülönítésére, vagyis alapjában véve a Nernst-Berthelot-féle sztatikus eloszlási elvet vallja magáénak. E nézet képviselői - főleg a Chlopin-iskola kutatói és a hozzájuk csatlakozó külföldi kutatók - úgy elemzik az elegykristályrendszert, mint egyensúlyi rendszert: a heterogén reakciók végeredményére, a határfelületi kicserélődési egyensúly állapotára összpontosítják a figyelmüket, míg a folyamat mechanizmusáról kevés felvilágosítással tudnak szolgálni. A Hahn-iskola kutatói - különösen Imre L. - már tovább mentek az elegykristályrendszerek tanulmányozásában, amennyiben úgy kezdték elemezni e rendszereket, mint egy kémiai folyamat eredményét. E felfogásnak ujabban gyakorlati jelentőséget kölcsönöz az a felismerés, hogy a kicserélődési folyamatok kinetikájának

fontos szerepe lehet egyebek között a radioaktív izotópok kinyerésében is. Amennyiben pedig az elegykristályképződés sebessége hatással van a keletkezett elegykristály összetételére, úgy feltételezhető, hogy a sebesség változtatásával a kívánt radioaktív mikrokomponens nagymértékben feldusulhat az anyakristályban, abban az esetben is, ha az oldat több radioaktív terméket tartalmaz. Ezért hordozó nélküli radioaktív izotópok kinyerése, mint gyakorlatilag elsőrendű feladat megoldása céljából igen fontos alaposabban megvizsgálni az elegykristály-rendszerek termodinamikáját és az elegykristályképződés kinetikáját.

Mi olyan elegykristály-rendszerek tanulmányozását tűztük ki célul, amelyekben a makrokomponens nehezen oldható só (pl. PbSO_4 , LaF_3 stb.), a mikrokomponens pedig radioaktív bárium, illetve stroncium. Ezen beszámoló a PbSO_4 - BaCl_2 -, ill. PbSO_4 - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -rendszerek vizsgálatának eddigi eredményeit tartalmazza.

--- --

Imre Lajos professzor az Izotóp Előállító Csoport vezetője, beszámolójában (1. I. közlemény) röviden vázolta az elegykristályképződéssel kapcsolatos eddigi elméleteket. Amint ez ott is látható, a Chlopin-elmélet és a Doerner-Hoskins-elmélet ellentmond egymásnak.* Amíg ui. Chlopin szerint a kivált elegykristály és az oldat között valódi egyensúly áll fenn és a mikrokomponens egyenletesen oszlik el a makrokristály egész térfogatában, addig Doerner és Hoskins állítása szerint a kivált elegykristály és az oldat között valószínű egyensúly nincs, a mikrokomponens nem egyenletesen oszlik el a makrokristály egész térfogatában, hanem a kristály középpontjától kifelé haladva vagy növekszik, vagy csökken a mikrokomponens koncentrációja.

Imre L. azonban kimutatta [1], hogy ez az ellentmondás csak látszólagos. Mindkét egyenlet alkalmazható, a megfelelő körülmények között. A Doerner-Hoskins-féle kristályosodás akkor megy végbe, ha csak enyhén túltelített oldatokból kristályosítunk. Ha viszont a túltelítés nagymértékű, úgy a homogén eloszlású Chlopin-féle kristályhoz jutunk. Így a Chlopin-féle egyenletben szereplő \mathcal{D} állandó és a Doerner-Hoskins-féle egyenletben szereplő λ állandó megegyezik egymással: $\mathcal{D} = \lambda$.

A Chlopin és a Doerner-Hoskins-féle elmélet megegyezik abban, hogy

* A Chlopin-elmélet szerint:

$$\frac{\xi}{a - \xi} = \mathcal{D} \frac{x}{b - x},$$

ahol ξ - a mikrokomponens mennyisége a kristályban

a - a mikrokomponens összmennyisége; x és b - ua. a makrokomponensre nézve;

\mathcal{D} - a viszonylagos fázistérfogatoktól és a mikrokomponens koncentrációjától függetlenül állandó.

A Doerner-Hoskins-féle elmélet szerint pedig:

$$\ln \frac{a - \xi}{a} = \lambda \ln \frac{b - x}{b},$$

ahol λ - állandó.

egyenleteik szerint csak az egyes komponensek oldékonyságáról beszélhetünk:

$$\lambda = \frac{\mathcal{K}_1^{-1}}{\mathcal{K}_2^{-1}}$$

ahol \mathcal{K}_1 - a mikrokomponens oldékonysága,

\mathcal{K}_2 - a makrokomponens oldékonysága.

A Hahn-iskola munkatársai viszont ezt kétségbevonják. Szerintük így az oldékonyságot egyáltalán nem fejezhetjük ki. Imre L. vizsgálatai azt bizonyítják, hogy a λ megállapításánál a felületi kicserélődés figyelmen kívül hagyása igen nagy hibát okozhat. A statisztikus termodinamika alapján, felhasználva mindazokat a tapasztalatokat, amelyekhez a preformált kristályfelületeken végbemenő kicserélődési reakciók rendszeres tanulmányozásával eddig eljutottak, Imre L. a következő következtetést vonja le (1. I. közlemény):

$$\lambda = \frac{\Delta z}{\Delta X} \mathcal{K}_{sz}^{-1}, \quad (1)$$

ahol Δz - a kristályfelület összes kicserélhető atomjainak a száma;

ΔX - egy tetszőszerinti t időpillanatban a kristályfelületben lévő makrokomponens-atomok száma;

$$\mathcal{K}_{sz}^{-1} = \frac{\mathcal{K}_1^{-1}}{\mathcal{K}_2^{-1}}$$

A $\Delta z/\Delta X$ értékét könnyen meghatározhatjuk, ha a Langmuir-Hückel-féle adszorpció-izoterma [2] hasonlatosságára a szilárd fázis és az oldat között kicserélődési izotermát veszünk fel a következő módon:

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{z} C + \frac{1}{z} \frac{1}{V} e^{\frac{\Delta G_a'}{RT}} \quad (2)$$

ahol C - az egyensúlyi koncentráció,

a - az adszorbeált mennyiség,

z - a felület aktív helyeinek a száma,

V - az oldat térfogata.

Az izoterma grafikus elemzésének ismeretes módján^{*} az izoterma mindkét állandóját (z és $\frac{1}{V} \exp \frac{\Delta G_a'}{RT}$) meg lehet határozni. Mivel a $\frac{\Delta z}{\Delta X} = \frac{z}{X}$ (ahol X - a felület összes megfelelő atomjainak a száma), ezért az (1) egyenletben szereplő Δz értékét közvetlenül a megfelelő hőmérsékleten felvett izotermából számíthatjuk a következő módon: $z = \frac{1}{\tan \varphi}$, ahol φ - az izoterma hajlásszöge (az abszcisszához viszonyítva).

Az ugyancsak az (1) egyenletben szereplő ΔX értékét többféle módon számíthatjuk:

^{*} Imre L. kimutatta [3], hogy $\frac{C}{a} = \frac{1}{V} \frac{z}{\xi}$, s így az izoterma függőleges tengelyén az $\frac{1}{V} \frac{z}{\xi}$ -értéket, a vízszintes tengelyen pedig a makrokomponens kicserélődési egyensúlyi koncentráció-értékét ($C_{k.e.}$) vesszük fel.

1. Mikroszkópos felületméréssel.
2. Felületmeghatározással radioaktív módszerrel.
3. A z és az aktiválási energia ($\Delta G_a'$) ismeretében:

$$\frac{z}{X} = e^{-\frac{\Delta G_a'}{RT}} \quad (3)$$

innen

$$X = z e^{\frac{\Delta G_a'}{RT}} \quad (4)$$

Az aktiválási energiát kétféle módon számíthatjuk:

1. különböző hőmérsékleten felvett izoterma z értékeiből:

$$\frac{z_2}{z_1} \approx \exp \left(\frac{\Delta G_a'}{RT_1} - \frac{\Delta G_a'}{RT_2} \right),$$

innen

$$\Delta G_a' = \ln \frac{z_2}{z_1} \cdot \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} ; \quad (5)$$

2. a z és az X ismeretében a (3) egyenlet alapján:

$$\Delta G_a' = - RT \ln \frac{z}{X} \quad (6)$$

Igy tehát, mivel az oldékonyságot (K_{sz}) szintén megadja a fenti izoterma^{*}, az (1) egyenlet jobboldalának minden tagja ismert, s így a Doerner-Hoskins egyenletben szereplő állandó értéke meghatározható.

Eddigi kísérleteink eredménye

Mivel munkánk fő célja az alkáli-földfémek, különösképpen a stroncium és a bárium radioaktív izotópjai szétválasztásának tanulmányozása, ezért a kísérletek első részében a két elem termodinamikájával foglalkoztunk. Mindkét esetben a makrokomponens ólomszulfát volt. Azért alkalmaztunk éppen $PbSO_4$ -et makrokristályként, mert ebben a rendszerben dolgoztuk ki a $Ba-140$ radioaktív izotóp hordozó nélküli kiválasztását az urán többi hasadási termékei közül, különös tekintettel a bárium-stroncium szétválasztására [4]. A $PbSO_4-Sr(NO_3)_2$ (mikrokomponens), illetve az $PbSO_4-BaCl_2$ (mikrokomponens) rendszereket külön-külön tanulmányoztuk úgy, hogy az egyik esetben $Sr-90$ ra-

* A Langmuir-Hückel-féle izotermaegyenletben (2) szereplő másik állandó az elegykristályban kötött mikrokomponens oldékonyságát jelenti:

$$\frac{1}{V} = \exp \frac{\Delta G_a'}{RT} = K_1,$$

ezért a K_1 értékét közvetlenül az izotermából számíthatjuk a következő módon:

$$K_1 = \frac{1}{\lg \varphi} \left(\frac{C}{a} \right)_0,$$

ahol $\left(\frac{C}{a} \right)_0$ - a 0 koncentrációra vonatkoztatott $\frac{C}{a}$ érték (az izoterma metszéspontja az ordinátával).

A makrokomponens oldékonyságaként (K_2) az irodalomból ismert oldékonysági értéket fogadjuk el.

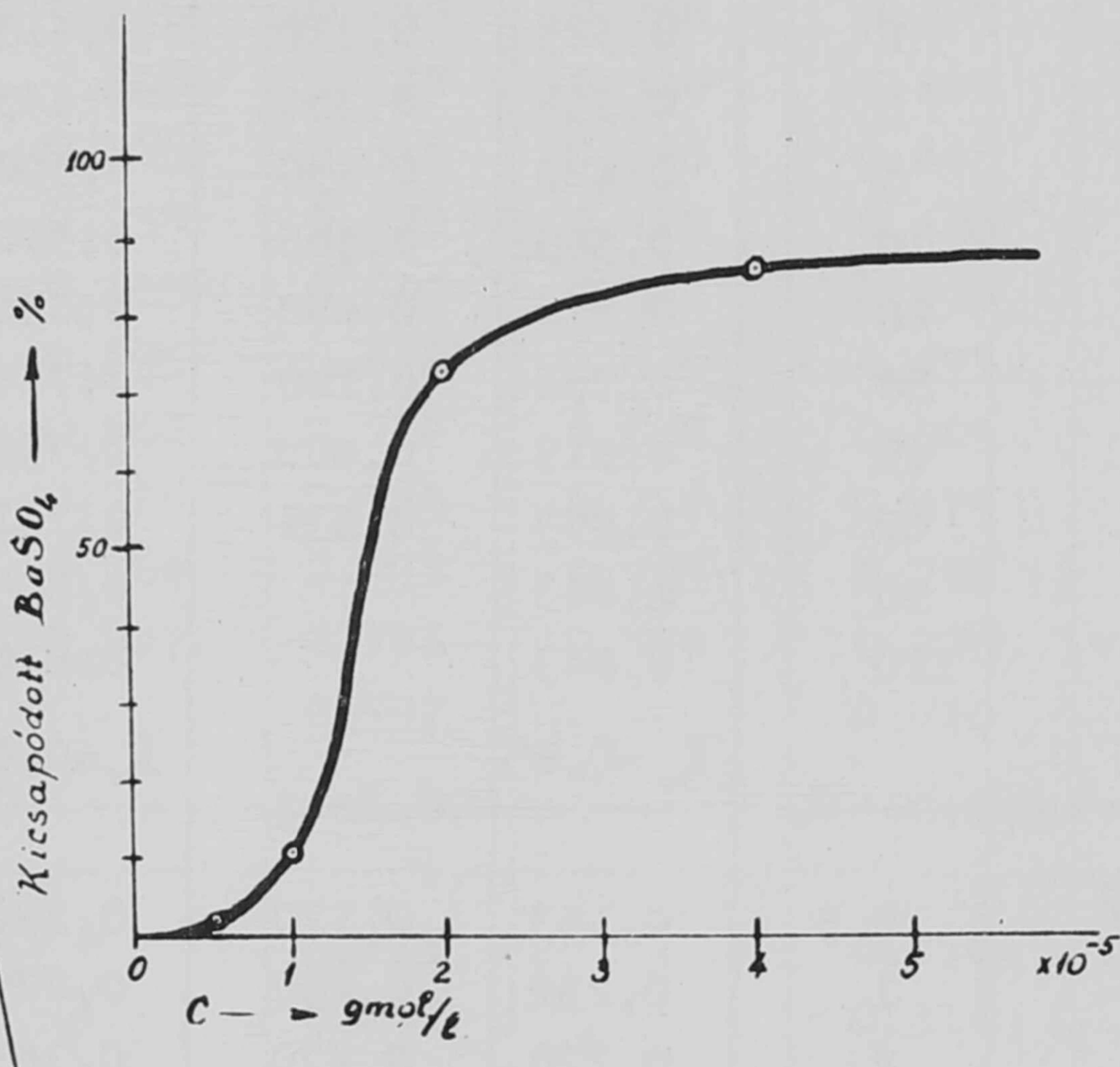
dioaktív izotópot, a másokban pedig Ba-140 radioaktív izotópot adtunk a rendszerekhez a kísérlet megkezdése előtt. Az első kísérletsorozatokban feladatul tűztük ki a λ meghatározását a fenti rendszerekben.

1. A bárium kicserélődése az ólomszulfáttal telített BaCl_2 -oldat és a PbSO_4 szilárd fázis között.

Az izotermák felvétele előtt radioaktív Ba-140 izotóppal megvizsgáltuk azt a BaCl_2 -koncentráció-tartományt, amelyben a bárium szulfát-alakban való kicsapódása már zavarólag hathat[‡]. Az 1. ábra azt mutatja, hogy a BaSO_4 kicsapódása $2 \cdot 10^{-6}$ g mol/l koncentrációnál indul meg és $2 \cdot 10^{-5}$ g mol/l koncentrációnál már eléri a 72 %-ot.

A kísérletekhez indikátorként Ba-140 izotópot alkalmaztunk. Ezért az alkalmazható legkisebb BaCl_2 - koncentrációt megszabta a radioaktív Ba-140 - készítmény BaCl_2 -hordozó- tartalma. Ez a mi körülményeink között $7,64 \cdot 10^{-8}$ g mol/l BaCl_2 volt. Ezért a következő koncentrációju, ólomszulfáttal előzőleg telített BaCl -oldatokat alkalmaztuk (C_0): $7,64 \cdot 10^{-8}$ -, $2 \cdot 10^{-7}$ -, $4 \cdot 10^{-7}$ -, $6 \cdot 10^{-7}$ -, $8 \cdot 10^{-7}$ - és 10^{-6} g mol/l.

A Langmuir-Hückel-féle adszorpciós izoterma mintájára 3 hőmérsékleten: 0 C°-on, 25 C°-on és 40 C°-on szerkesztettünk kicserélődési izotermákat úgy, hogy minden egyes pontjukhoz külön-külön kinetikus görbét vettünk fel 0,5 perctől 120 percig. Példaként a 2. ábra a legalacsonyabb BaCl_2 -koncentráció értéknél 25 C°-on felvett kinetikus görbét mutatja az I. táblázat adatai alapján.



1. ábra

A bárium kicsapódása BaSO_4 -alakban a BaCl_2 -koncentráció függvényében

[‡] Mivel az oldatunk ólomszulfáttal telített, ezért az oldatban a PbSO_4 oldékonyságának megfelelő mennyiségű SO_4^{2-} -ion van jelen.

I. táblázat

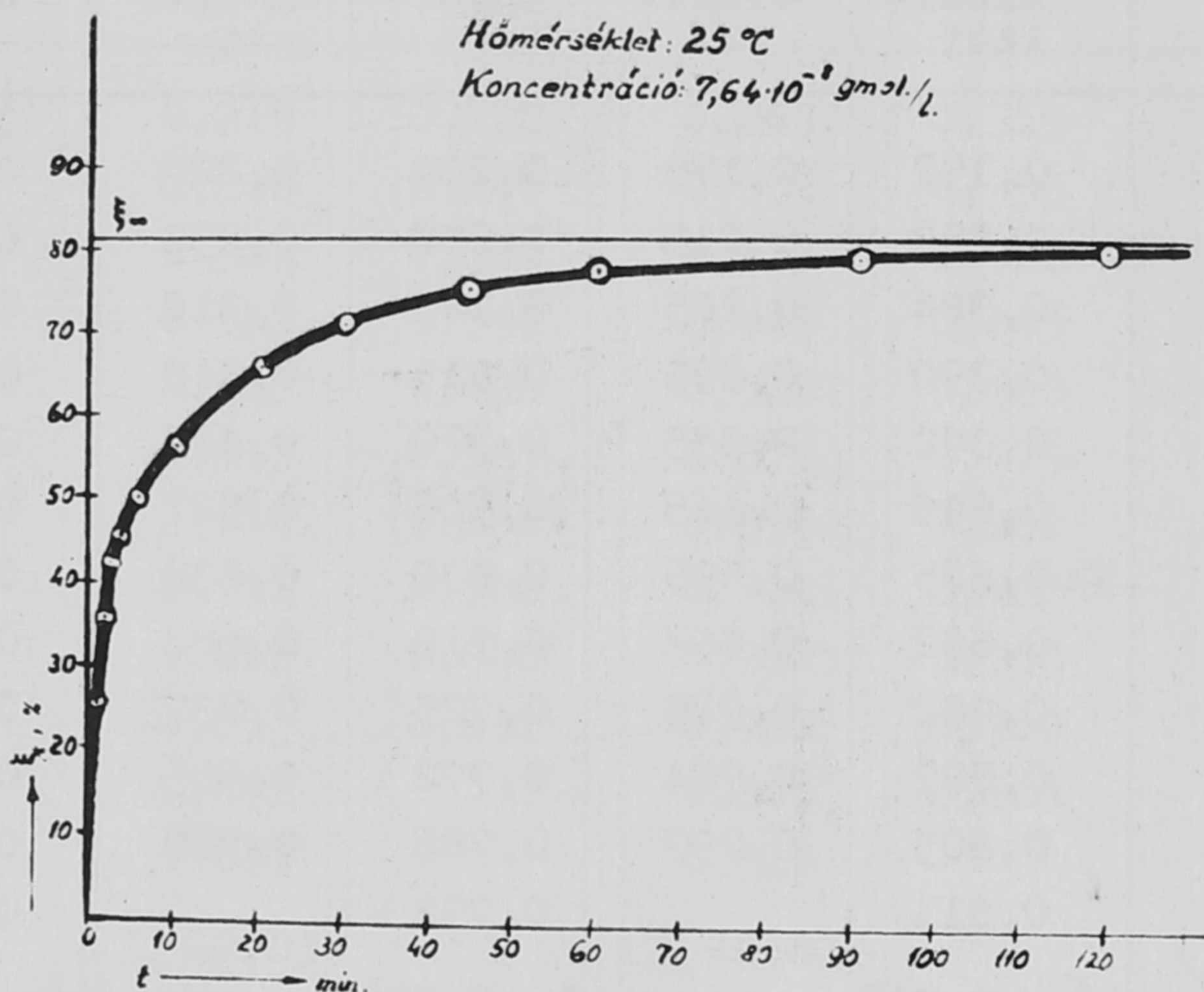
A bárium (mikrokomponens) megoszlása a PbSO_4 -szilárd fázisban
az idő függvényében

c^0 g mol/l	t min	Hőmérséklet c^0					
		0		25		40	
		ξ_t kisé- leti	ξ_t elméle- ti	ξ_t kisé- leti	ξ_t elméle- ti	ξ_t kisé- leti	ξ_t elméle- ti
$7,64 \cdot 10^{-8}$	0,5	0,219	0,220	0,263	0,315	0,292	0,292
"	1	0,240	0,240	0,355	0,355	0,323	0,323
"	2	0,325	0,320	0,413	0,410	0,383	0,383
"	3	0,353	0,350	0,445	0,445	0,420	0,430
"	5	0,423	0,430	0,500	0,500	0,487	0,487
"	10	0,565	0,565	0,570	0,575	0,551	0,551
"	20	0,774	0,698	0,656	0,662	0,618	0,618
"	30	0,752	0,760	0,714	0,712	0,662	0,654
"	45	0,815	0,808	0,752	0,755	0,691	0,693
"	60	0,853	0,831	0,781	0,780	0,716	0,717
"	90	0,843		0,805	0,803	0,737	0,743
"	120	0,843		0,810		0,752	
		$\xi_\infty = 0,85$		$\xi_\infty = 0,81$		$\xi_\infty = 0,76$	
$2 \cdot 10^{-7}$	0,5	0,163	0,170	0,250	0,250	0,177	0,177
"	1	0,232	0,200	0,279	0,280	0,282	0,282
"	2	0,270	0,270	0,365	0,350	0,346	0,350
"	3	0,324	0,310	-	0,395	0,400	0,400
"	5	0,350	0,389	0,452	0,460	0,537	0,470
"	10	0,601	0,500	0,552	0,555	0,538	0,550
"	20	0,602	0,620	0,640	0,650	0,613	0,618
"	30	0,632	0,690	0,695	0,693	0,655	0,655
"	45	0,792	0,750	0,740	0,740	0,697	0,692
"	60	0,815	0,796	0,762	0,767	0,722	0,714
"	90	0,826	0,816	0,786	0,792	0,743	0,738
"	120	0,827		0,792		0,745	
		$\xi_\infty = 0,83$		$\xi_\infty = 0,81$		$\xi_\infty = 0,75$	

Az I. táblázat folytatása

C ₀ g mol/l	t min	Hőmérséklet C°					
		0		25		40	
		ξ_t kísér- leti	ξ_t elméle- ti	ξ_t kísér- leti	ξ_t elméle- ti	ξ_t kísér- leti	ξ_t elméle- ti
4.10 ⁻⁷	0,5	0,152	0,175	0,227	0,227	0,256	0,325
"	1	0,283	0,215	0,257	0,258	0,285	0,365
"	2	0,384	0,265	0,345	0,310	0,400	0,410
"	3	0,390	0,305	0,315	0,348	0,445	0,440
"	5	0,362	0,355	0,370	0,417	0,480	0,480
"	10	0,606	0,465	0,506	0,527	0,538	0,540
"	20	0,625	0,595	0,638	0,638	0,571	0,595
"	30	0,662	0,662	0,718	0,688	0,609	0,635
"	45	0,682	0,725	0,725	0,737	0,679	0,679
"	60	0,782	0,764	0,772	0,765	0,705	0,704
"	90	0,805	0,797	0,786	0,789	0,730	0,730
"	120	0,811		0,792		0,740	
		$\xi_\infty = 0,815$		$\xi_\infty = 0,800$		$\xi_\infty = 0,745$	
6.10 ⁻⁷	0,5	0,185		0,223		0,270	
"	1	0,290		0,242		0,314	
"	2	0,438		0,324		0,383	
"	3	0,456		0,323		0,425	
"	5	0,465		0,357		0,467	
"	10	-		0,420		0,525	
"	20	0,498		0,540		0,556	
"	30	0,664		0,742		0,575	
"	45	0,595		0,662		0,662	
"	60	0,755		0,743		0,684	
"	90	0,800		0,760		0,712	
"	120	0,799		0,770		0,730	
		$\xi_\infty = 0,800$		$\xi_\infty = 0,780$		$\xi_\infty = 0,740$	

Az I. táblázatban szereplő ξ_t kísérleti értékek az idő függvényében a 2. ábrához hasonló kinetikus görbéket adnak, amelyek első szakasza gyorsabb lefolyású (a tényleges ionadszorpció, valamint a Paneth-féle ionkicserélődés), míg a második szakaszban már lassabb folyamat, az eredetileg oldott



2. ábra

A bárium (mikrokomponens) megoszlása az ólomszulfát szilárd fázisban az idő függvényében

ionok kisebb-nagyobb részének a kristály belsejébe való lassu bevándorlása, "pszeudodiffúziója" megy végbe, amint az Imre L. régebbi vizsgálataiból [5] is kitűnik. Ez az egész komplex folyamat Imre L. szerint a következőképpen fejezhető ki [6]:

$$\xi_t = \xi_{\infty} + A_1 e^{-\alpha_1 t} + A_2 e^{-\alpha_2 t} \quad (7)$$

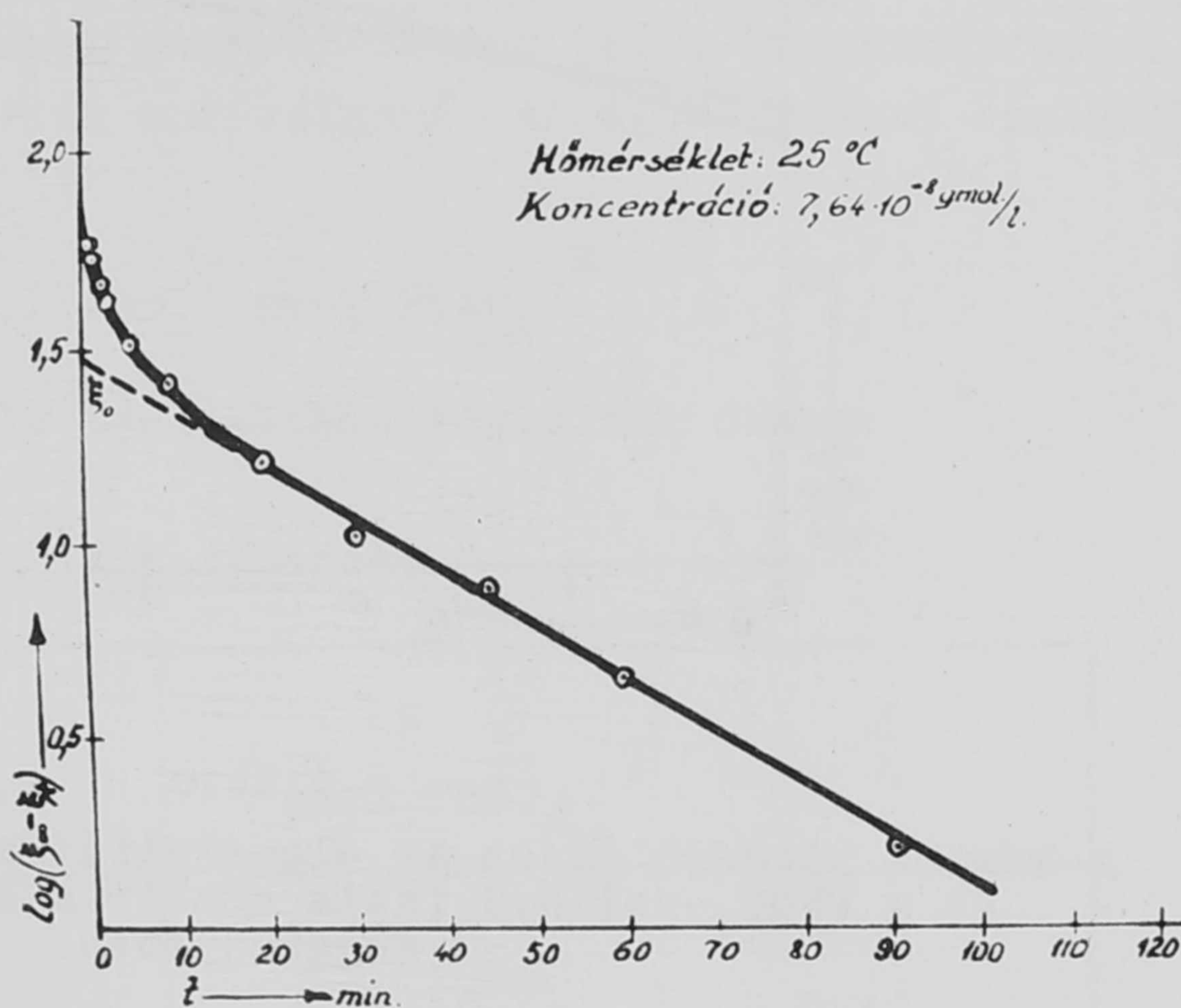
ahol ξ_{∞} - a mikrokomponens mennyisége a szilárd fázisban az egyensúly beállta után ($t = \infty$); A_1 , A_2 , valamint α_1 és α_2 állandók, amelyeknek számértékét a rendszer tulajdonságai szabják meg. Az egyenlet jobboldalán lévő első exponenciális tag a kinetikus görbe első, gyorsabb szakaszát, a második pedig a görbe második, lassabb szakaszát fejezi ki. Így az első exponenciális tagban szereplő sebességi állandó (α_1), sokkal nagyobb mint a másik (α_2): $\alpha_1 > \alpha_2$ s ezért bizonyos idő eltelte után az $A_1 e^{-\alpha_1 t}$ tag elhanyagolható. A hosszabb időtartamu kísérletekre vonatkozóan tehát a fenti egyenlet a következőképpen alakul:

$$\xi_{\infty} - \xi_t = -A_2 e^{-\alpha_2 t} \quad (8)$$

vagyis

$$\log(\xi_{\infty} - \xi_t) = \log(-A_2) - \alpha_2 \cdot t \cdot \log e,$$

azaz, ha a kísérletileg meghatározott ξ_{∞} (1. 2. ábra) és ξ_t különbségének logaritmusát ábrázoljuk az idő függvényében, olyan görbét kapunk, melynek ordinátái eleinte gyorsan csökkennek, majd lassubbá és lineárisabbá válik ez a csökkenés, amint ezt a 3. ábrán is láthatjuk (a 3. ábrán lévő görbét a 2. ábrán bemutatott kinetikus görbe alapján szerkesztettük meg). A görbe második, lineáris szakaszának a (8) egyenlet felel meg. Ha ezt az egyenes szakaszt meghosszabbítjuk, a $t = 0$ időpontban a következő egyenletnek megfelelő értéket kapjuk:



3. ábra

$$\xi_t \rightarrow 0 = \xi_{\infty} + (A_2 \cdot e^{-\alpha_2 t})_{t \rightarrow 0} = \xi_{\infty} + A_2$$

vagy

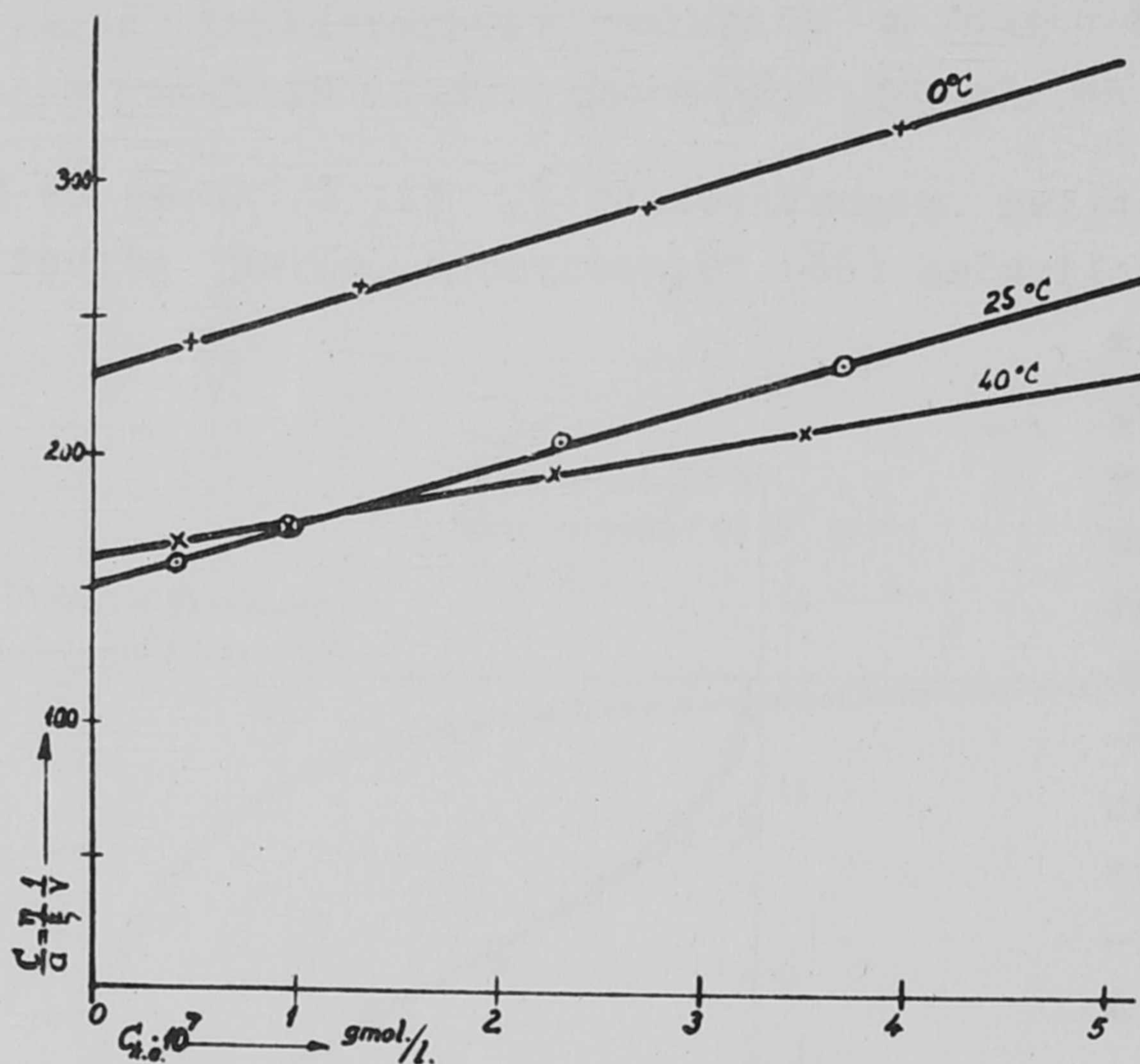
$$\xi_{\infty} - \xi_0 = -A_2. \quad (9)$$

Az I. táblázatban szereplő ξ_t elméleti értékeit a (7) egyenlet alapján számítjuk, miután az ott szereplő A_1 , A_2 , α_1 és α_2 állandók értékeit grafikus analízis módszerével meghatároztuk (1. II. táblázat). Az izoterma megszerkesztéséhez szükséges ξ értékét az A_2 ismeretében számítjuk:

$$\xi = \xi_{\infty} + A_2$$

az η értékét pedig $(1 - \xi)$ alapján kapjuk. Ezt a műveletet minden egyes koncentráció-értéknél elvégezzük s mivel ismerjük a mikrokomponens egyensúlyi koncentrációt az oldatban ($C_{k.e.}$) * és az oldat térfogatát ($V = 6.0$ l),

* A $C_{k.e.}$ értékét a C_0 és az η értékek alapján számítjuk ki.



4. ábra

A bárium kicserélődése az ólomszulfáttal telített BaCl_2 -oldat és a PbSO_4 -szilárd fázis között a BaCl_2 -koncentráció függvényében.

II. táblázat

A bárium megoszlása az ólomszulfáttal telített BaCl_2 -oldat és PbSO_4 szilárd fázis között

Hő- fok C°	C_0 g mol/l	A_1	A_2	α_1 min. ⁻¹	α_2 min. ⁻¹	η	ξ	C/a		$C_{k.e.}$ g mol/l
								kisér- leti	elmé- leti	
0	$7,64 \cdot 10^{-8}$	-0,225	-0,440	0,1865	0,0525	0,59	0,41	240	240,8	$4,5 \cdot 10^{-8}$
0	$2 \cdot 10^{-7}$	-0,230	-0,445	0,213	0,0387	0,61	0,39	261	259,4	$1,22 \cdot 10^{-7}$
0	$4 \cdot 10^{-7}$	-0,228	-0,450	0,183	0,0362	0,635	0,365	290	291,2	$2,54 \cdot 10^{-7}$
0	$6 \cdot 10^{-7}$	-	-0,460	-	0,0333	0,66	0,34	324	325,5	$3,96 \cdot 10^{-7}$
25	$7,64 \cdot 10^{-8}$	-0,245	-0,300	0,268	0,0361	0,485	0,515	157	160,3	$3,70 \cdot 10^{-8}$
25	$2 \cdot 10^{-7}$	-0,280	-0,320	0,262	0,0338	0,51	0,49	174	175,0	$1,02 \cdot 10^{-7}$
25	$4 \cdot 10^{-7}$	-0,250	-0,350	0,201	0,0382	0,55	0,45	204	201,5	$2,2 \cdot 10^{-7}$
25	$6 \cdot 10^{-7}$	-	-0,360	-	0,0325	0,58	0,42	230	230,3	$3,48 \cdot 10^{-7}$
40	$7,64 \cdot 10^{-8}$	-0,235	-0,260	0,331	0,0302	0,50	0,50	166,8	166,9	$3,82 \cdot 10^{-8}$
40	$2 \cdot 10^{-7}$	-0,300	-0,260	0,309	0,0329	0,51	0,49	173,5	176,9	$1,02 \cdot 10^{-7}$
40	$4 \cdot 10^{-7}$	-0,170	-0,285	0,708	0,0322	0,54	0,46	196	194,7	$2,16 \cdot 10^{-7}$
40	$6 \cdot 10^{-7}$	-	-0,300	-	0,0301	0,56	0,44	212	213,4	$3,36 \cdot 10^{-7}$

mindhárom hőmérsékleten felrajzoljuk a kicserélődési izotermát a $\frac{C}{a} = \frac{Z}{\xi} \frac{1}{V}$ és a $C_{k.e.}$ függvényben (l. II. táblázatot és a 4. ábrát).

Az izotermákból a fentebb megjelölt módon kiszámítjuk az aktív centrumok számát (z) minden egyes hőmérsékleten.

A mikrokomponens oldékonyságát (K_{BaSO_4}) a megfelelő hőmérsékleten szintén az izoterma szolgáltatja, míg a makrokomponens ($PbSO_4$) oldékonyságát ismerjük. Az így kapott adatok alapján (l. a III. táblázatot) a (2) egyenlet szerint kiszámítottuk a II. táblázatban szereplő C/a elméleti értékeit.

A kristályfelületen lévő összes makrokomponens-atomok számát (X) radioaktiv felületmérési módszerrel határoztuk meg $PbSO_4$ -ThB-rendszerben. 25 °C-on és 40 °C-on végzett méréseink a következő átlagos értéket szolgáltat-
ták:

$$X = 1,816 \cdot 10^{-7} \text{ gmol } PbSO_4^*$$

Az így kapott eredményeket a III. táblázatban foglaltuk össze:

III. táblázat

Hőmérséklet °C	$K_{BaSO_4}^{-1}$ liter/gmol	z gmol $PbSO_4$	$\frac{z}{X}$
0	$1,05 \cdot 10^6$	$4,15 \cdot 10^{-9}$	0,0228
25	$1,48 \cdot 10^6$	$4,45 \cdot 10^{-9}$	0,0245
40	$0,97 \cdot 10^6$	$6,42 \cdot 10^{-9}$	0,0354

Mivel az ólomszulfát oldékonysága (K_2) 0-, 25- és 40 °C-on: $1,08 \cdot 10^{-4}$ -, $1,48 \cdot 10^{-4}$ - és $1,77 \cdot 10^{-4}$ gmol/liter, ezért a Doerner-Hoskins-féle állandó (λ) értékeire a következőket kapjuk:

$$\lambda_0 = 2,58$$

$$\lambda_{25^\circ} = 5,56$$

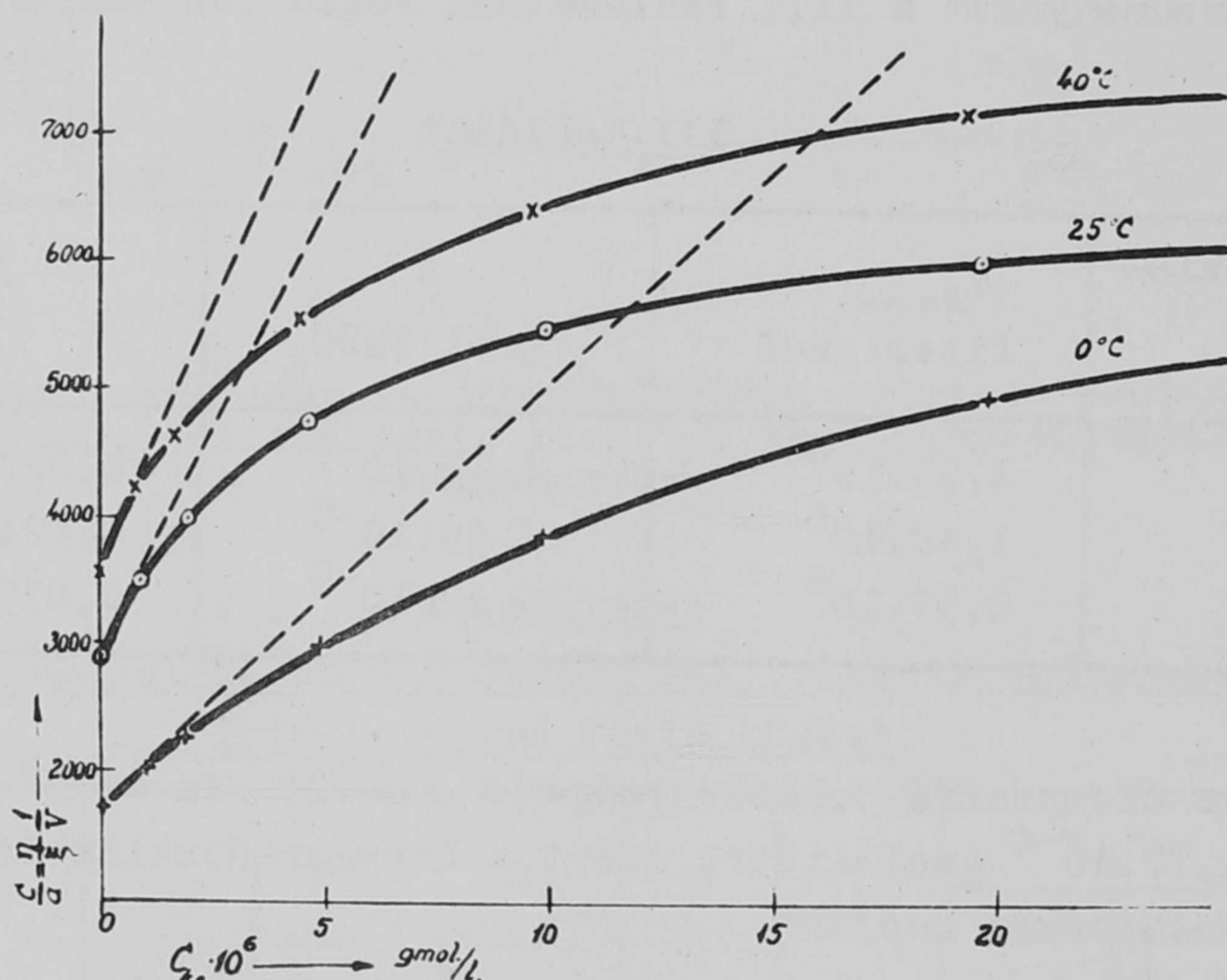
$$\lambda_{40^\circ} = 6,09$$

A stroncium megoszlására vonatkozólag is felvettünk kicserélődési izotermákat. Ezzel kapcsolatos eddigi tapasztalatainkat a következőkben foglaljuk össze.

* Ez az érték elég jól megegyezik a Bartha László [7] által ugyanezekkel a $PbSO_4$ -kristályokkal végzett mikroszkópos mérések eredményével, amely szerint: $X = 1,508 \cdot 10^{-7}$ gmol $PbSO_4$.

2. A stroncium kicserélődése az ólomszulfáttal telített $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -oldat és a PbSO_4 szilárd fázis között.

Mivel a SrSO_4 oldékonysága jóval nagyobb, mint a bárium-szulfaté, ezért itt magasabb koncentrációkkal dolgozhattunk, mint a bárium esetében. Az általunk alkalmazott, előzőleg ólomszulfáttal telített $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -oldatok koncentrációja (C_0) a következő volt: 10^{-6} -, $2 \cdot 10^{-6}$ -, $5 \cdot 10^{-6}$ -, 10^{-5} - és $2 \cdot 10^{-5}$ g/mol/l. Ezenkívül alkalmaztunk egy tiszta, ólomszulfáttal telített és csak Sr-90 indikátorral jelölt oldatot, amelyben a $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ koncentrációját 0-nak vettük. Makrokomponensként ugyanazt az ólomszulfátot alkalmaztuk, mint a bárium esetében. Indikátor radioaktív Sr-90 volt.



5. ábra

A stroncium kicserélődése az ólomszulfáttal telített $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -oldat és a PbSO_4 -szilárd fázis között a $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -koncentráció függvényében

A kicserélődési izotermák megszerkesztésénél úgy jártunk el, mint a bárium esetében, azaz a különbséggel, hogy az izotermák egyes pontjait nem teljes kinetikus görbékkel határoztuk meg, hanem csak a görbe közel egyensúlyi szakaszát szerkesztettük meg (10-, 20- és 40 percig tartó keverési időkkel). Ezen görbék extrapolációjával határoztuk meg a ξ értékeit. Az oldat térfogata (V) itt is minden esetben 6 ml volt. Az így kapott eredmények a IV. táblázatban, ill. az 5. ábrán láthatók.

IV. táblázat

A stroncium megoszlása ólomszulfáttal telített $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -oldat és PbSO_4 szilárd fázis között

Hőfok $^{\circ}\text{C}$	C_0 gmol/liter	η %	ξ %	$\frac{C}{a}$	$C_{k.e.}$ gmol/liter
0	0	91,1	8,9	1707	0
0	10^{-6}	92,4	7,6	2030	$0,924 \cdot 10^{-6}$
0	$2 \cdot 10^{-6}$	93,1	6,9	2250	$1,86 \cdot 10^{-6}$
0	$5 \cdot 10^{-6}$	94,7	5,3	2980	$4,73 \cdot 10^{-6}$
0	10^{-5}	95,8	4,2	3805	$9,58 \cdot 10^{-6}$
0	$2 \cdot 10^{-5}$	96,7	3,3	4890	$19,32 \cdot 10^{-6}$
25	0	94,6	5,4	2920	0
25	10^{-6}	95,7	4,3	3710	$0,957 \cdot 10^{-6}$
25	$2 \cdot 10^{-6}$	96,1	3,9	4110	$1,92 \cdot 10^{-6}$
25	$5 \cdot 10^{-6}$	96,6	3,4	4740	$4,83 \cdot 10^{-6}$
25	10^{-5}	97,0	3,0	5390	$9,70 \cdot 10^{-6}$
25	$2 \cdot 10^{-5}$	97,3	2,7	6010	$19,45 \cdot 10^{-6}$
40	0	95,6	4,4	3625	0
40	10^{-6}	96,2	3,8	4220	$0,96 \cdot 10^{-6}$
40	$2 \cdot 10^{-6}$	96,5	3,5	4600	$1,93 \cdot 10^{-6}$
40	$5 \cdot 10^{-6}$	97,0	3,0	5400	$4,85 \cdot 10^{-6}$
40	10^{-5}	97,4	2,6	6250	$9,74 \cdot 10^{-6}$
40	$2 \cdot 10^{-5}$	97,7	2,3	7090	$19,53 \cdot 10^{-6}$

A stroncium (mikrokomponens) oldékonyságát (K_{SrSO_4}) és a kicserélődési aktiv centrumok számát (z) itt is, akárcsak a bárium esetében, az izotermából számoljuk. Az X értéke ugyanaz, mint amennyi a bárium esetében volt. Az V. táblázat az így kapott eredményeket mutatja.

V. táblázat

Hőmérséklet $^{\circ}\text{C}$	$K_{\text{SrSO}_4}^{-1}$ liter/gmol	z gmol PbSO_4	$\frac{z}{X}$
0	$2,15 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	0,0149
25	$2,94 \cdot 10^5$	$1,165 \cdot 10^{-9}$	0,00642
40	$2,16 \cdot 10^5$	$1,28 \cdot 10^{-9}$	0,00705

Mivel az ólomszulfát oldékonyságát 0-, 25- és 40 C°-on ismerjük (l. fentebb), ezért a stroncium (mikrokomponens) - PbSO_4 (makrokomponens) rendszerekben a Doerner-Hoskins-féle állandó értékére a következőket kaptuk:

$$\lambda_{0^\circ} = 0,346$$

$$\lambda_{25^\circ} = 0,276$$

$$\lambda_{40^\circ} = 0,269$$

Ha összehasonlítjuk a bárium és a stroncium adatait, azt látjuk, hogy a Doerner - Hoskins-féle állandó (λ) értéke a bárium esetében nagyobb az egységnél, míg a stroncium esetében kisebb. Tehát a bárium valóban bedusul a PbSO_4 kristályfázisban, míg a stroncium nem, ami várható is volt. Ezt támasztja alá az a tény is, hogy a makrokristály kicserélődési aktiv centrumainak a száma (z) kisebb a stronciumra nézve, mint a báriumra.

A fenti adatok csak előzetes elméleti irányu kísérletek eredményei és egyelőre még nem tekinthetők végleges kvantitatív számadatoknak. A továbbiakban kísérletileg is igazolnunk kell (a Doerner-Hoskins-féle kristályrendszer létrehozásával), hogy a λ várható (elméleti) értékei megfelelnek a kísérleti λ -értékeknek, valamint, hogy mérsékelt kristály-kiválás esetén a Chlopin-féle tultelítési dúsítási faktor megegyezik a Doerner-Hoskins-féle egyensúlyi dúsítási tényezővel.

I r o d a l o m

- [1] Imre L. és Bartha L., Acta Univ. Debreceniensis, 1956. p.63.
- [2] Hückel E., Adsorption und Kapillarkondensation, S. 166, Leipzig /1928/
- [3] Imre L., Kolloid-Z., 99, 147 /1942/
- [4] Imre L. és Tóth B., Magyar Kémiai Folyóirat, 64, 266 /1958/
- [5] Imre L., Z.physik. Chem. /A/, 177, 409 /1936/
- [6] Imre L., Kolloid-Z., 87, 12 /1939/
- [7] Bartha L., Disszertáció, Debreceni KLTE (befejezés alatt)

Érkezett 1959.március 17.

KFKI Közlemények, 7.évf. 1-2.szám, 1959.

HORDOZÓMENTES RADIOAKTIV IZOTÓPOK ELŐÁLLÍTÁSA VII.
A J-131 ATOMFAJTA ADSZORPCIÓJA Pt-ELEKTROD FELÜLETEKEN

Irta: Tóth Géza

Magkémiai Osztály

Összefoglalás

Hordozómentes J-131 indikátor platinafelületen végbemenő adszorpcióját és elektrolitikus kiválását vizsgáltam. Ezen kísérletek célja kettős volt: az egyik cél az volt, hogy a J-131 és J-132 hasadási termékek közül történő előállítását kidolgozzam, lehetőleg kiküszöbölve a desztillációs módszer hátrányait (aránylag kis kitermelés, rendszerint elkerülhetetlen szulfátszennyezés, s térfogategységre számítva kis "specifikus aktivitás"), a kísérletek másik célja pedig az volt, hogy a hordozómentes radioaktív jódszorpciójának és elektrolitikus leválásának törvényszerűségeit megvizsgáljam, melyek ismerete lehetővé teszi, hogy valamely több radioaktív izotópfajtát tartalmazó keverékben, pl. hasadási termékek között valamelyik radioaktív jódiszotóp jelenlétét meg tudjuk állapítani. Megkíséréltem ezenkívül azt is, hogy a kísérleti eredmények alapján magyarázatát adtam a jódsorpcióban a "sulytalan" és a makroszkópos mennyiségek elektrokémiai viselkedésében mutatkozó látszólagos eltérésnek.

Azok a csapadékos eljárások, melyeket Hahn és munkatársai az urán hasadási termékeinek elkülönítésére kezdetben alkalmaztak, igen sok esetben nem szolgáltatott megbízható eredményt. A sulytalan mennyiségben jelenlévő radioaktív atomfajta igen sok esetben olyan viselkedést mutat, mely eltér a makroszkópos mennyiségeknél észlelhető viselkedésmódtól, így pl. igen gyakran egészen eltérő kémiai természetű csapadékokon is adszorbeálódik, vagy az előállított csapadékkal elegykristályképződés révén kiválik. A Hahn és Strassmann által az urán hasadási termékei közül elválasztott 2,5 órás felezési idejű - később J-132-vel azonosított - hasadási termék sok reakciójában a platínával azonos, vagy ehhez igen közelálló kémiai jelleget mutatott. Savanyu oldatból a platínának tartott, s Hahn által "eka-platiná"-nak nevezett hasadási termék kénhidrogénnel előállított, nagyfelületű csapadékon nagymértékben bedusult, platinafelületre részben levált, s ammóniumplatina-klorid kristályosításnál jelentős mértékben jelent meg a kristályos fázisban; mint később sikerült megállapítani, ammóniumplatinajodid alakjában.

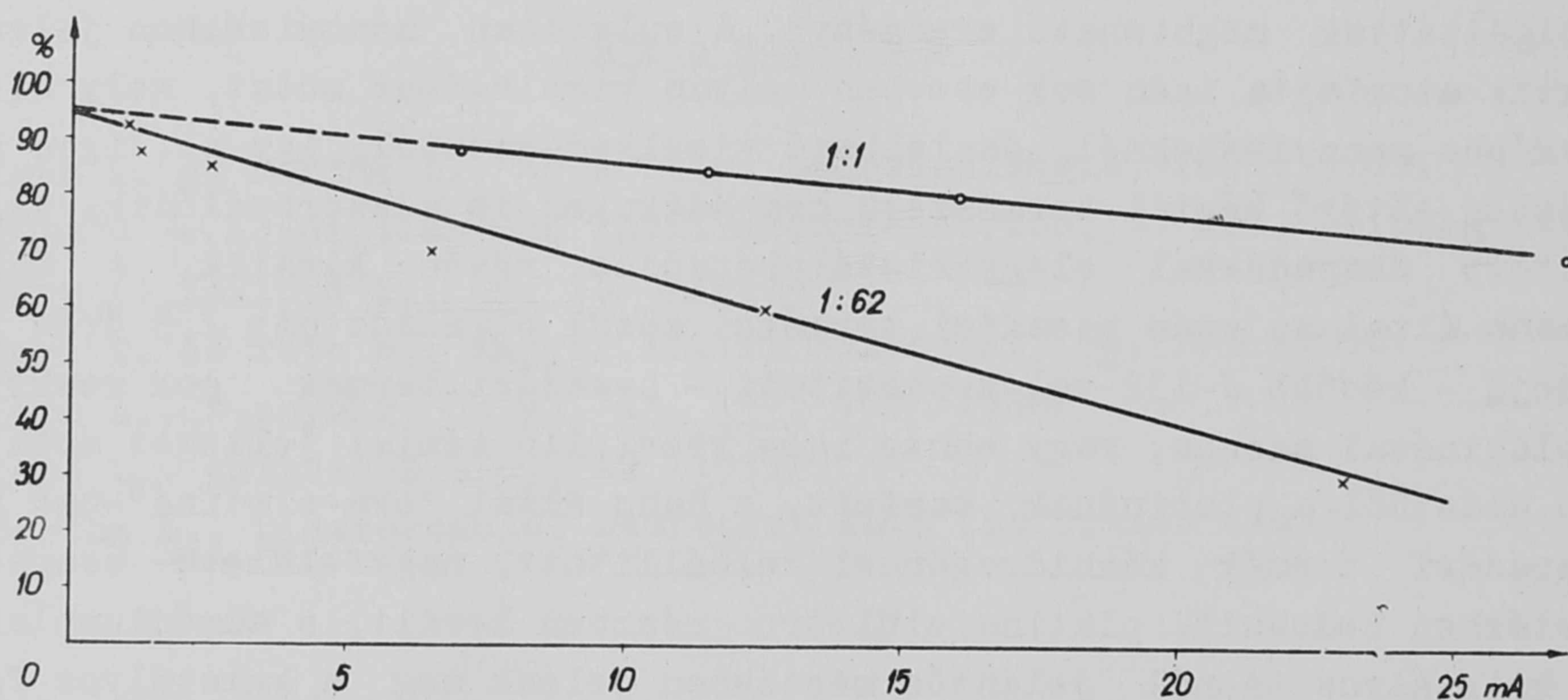
Az "eka-platina" azonosítását csak akkor sikerült minden kétséget kizáróan elvégezni, mikor inaktív jódnak a hasadási termékkomplexumhoz való hozzáadása után végezték el az azonosítási reakciókat.

A csapadékos azonosítási reakcióknak hordozómentes mennyiségek esetében fellépő gyakori megbízhatatlansága miatt valamely izotópkeverékben jelenlévő egyes radioaktív atomfajták kimutatására sok esetben más eljárások szükségesek. Erre az esetek nagy részében alkalmasnak mutatkozik az azonosí-

tandó radioaktív atomfajta adszorpció és elektrokémiai viselkedésének ismerete. Hordozónélküli mennyiségek elektrokémiai viselkedése sok esetben nemcsak mennyiségi, hanem minőségi eltérést is mutat a makroszkópos mennyiségektől. Így az előbbiek ismerete nélkül, pusztán a makroszkópos mennyiségekre jellemző elektrokémiai sajátságok ismeretében az azonosítandó atomfajta kémiai természetére vonatkozólag helytelen következtetést vonhatnánk le.

Valamely azonosítási feladat első lépéseként célszerű azt a kérdést eldönteni, hogy az illető izotópfajta fémes jellegű-e vagy nem. Ezen kérdés eldöntésére nem elegendő annak megállapítása, hogy az illető izotópfajta elektrolízis során anódosan vagy katódosan válik-e le. Így pl. hordozómentes radioaktív jód elektrolízisének - azonos felületű anód és katód mellett - jelentős, az anódos kiválás mértékét meghaladó katódos leválás észlelhető; több vegyértékállapotban előforduló fémeknél viszont sok esetben az anódos leválás dominál.

A fémes vagy nemfémes jelleg eldöntését a szimmetrikus és aszimmetrikus elektród-rendszereknél végzett elektrolízis eredményeinek összehasonlítása alapján végezhetjük el. Kationok elektrolízisének a nagy katód és kisfelületű anód alkalmazása esetén az ugyanazon áramintenzitásértékhez tartozó kiválás mértéke nagyobb, mint hasonló körülmények között, de azonos felületű elektródok esetében. Anionoknál, így pl. hordozómentes jódnál a helyzet éppen fordított, mint azt az 1. ábra mutatja. Az ordinátán a $6,28 \text{ cm}^2$ fe-



1. ábra

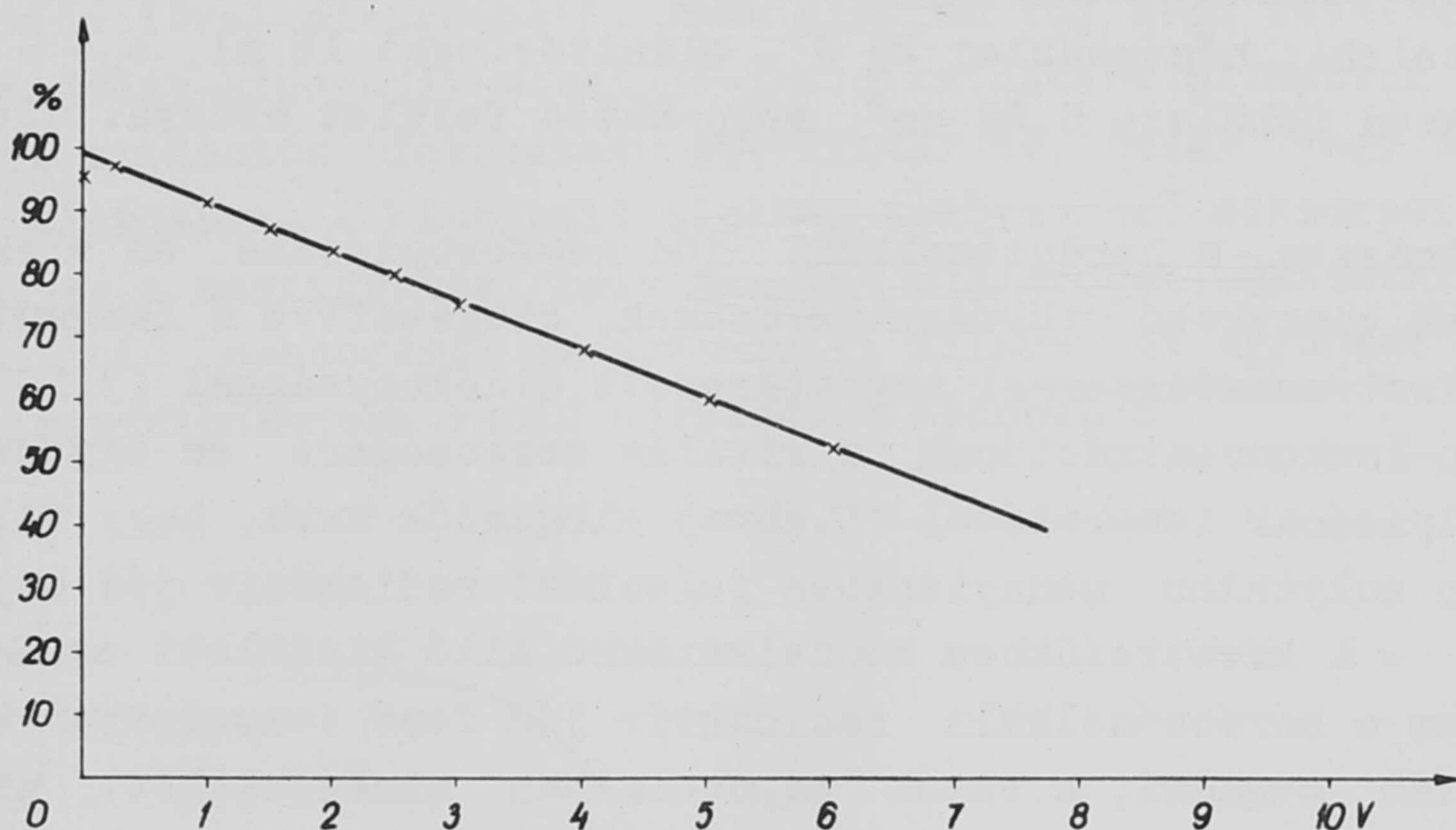
Kísérleti feltételek: hőmérséklet 25°C , oldattérfogat 12 ml, $c_{\text{H}^+} = 10^{-2} \text{ n}$, katód felülete $6,28 \text{ cm}^2$, katód-anód felület aránya 1:1, illetve 62:1.

lületű platina-katódra kivált indikátormennyiséget tüntettem fel az összes aktivitás százalékában, az abszcisszán pedig az áramintenzitást. A felső görbe 1:1 elektródarány esetére, az alsó pedig arra az esetre vonatkozik, mikor az anód felülete a katód felületének 1/62-ed része. Az 1. ábrából látható, hogy a szimmetrikus elektródok mellett végzett elektrolízisnél nagyobb a ra-

radioaktív indikátor kiválásának mértéke, nagy katód és kis anód mellett végzett elektrolízisnél pedig kisebb. Ilyen módon az azonosítandó izotópfajta fémes vagy nemfémes jellegét eldönthetjük.

További következtetéseket az azonosítandó izotópfajta kémiai természetére vonatkozólag az adszorbeált vagy elektrolitikusan platinafelületre kiválasztott izotópfajta oldékonyságából vonhatunk le, figyelembe kell azonban venni, hogy az adszorpció és a szabad állapotra jellemző kémiai viselkedés közötti különbség az oldékonyságban is megnyilvánulhat. Így pl. platinafelületen adszorbeált súlytalan mennyiségű radioaktív jódnátriumtiosulfáttal, hidrogén-bevezetéssel és klóros vízzel leoldható, szerves oldószerben és vízben azonban még forrás hőmérsékletén sem következik be leoldódás. (Ezzel ellentétben az aktív szénen adszorbeált jódnátriumtiosulfáttal vízzel való főzéssel teljesen leoldható, ami arra mutat, hogy az aktív szén és a platina felületén bekövetkező adszorpció mechanizmusa különböző.)

A szimmetrikus és aszimmetrikus elektródelrendezés mellett ugyanazon áramintenzitáshoz tartozó kiválás mértékén és a különböző oldószerben észlelt oldékonyság ismeretén kívül a különböző kapcsolófeszültségekhez tartozó kiválást feltüntető összefüggést is felhasználhatjuk azonosításra, mely egy bizonyos izotópfajtára jellemző.



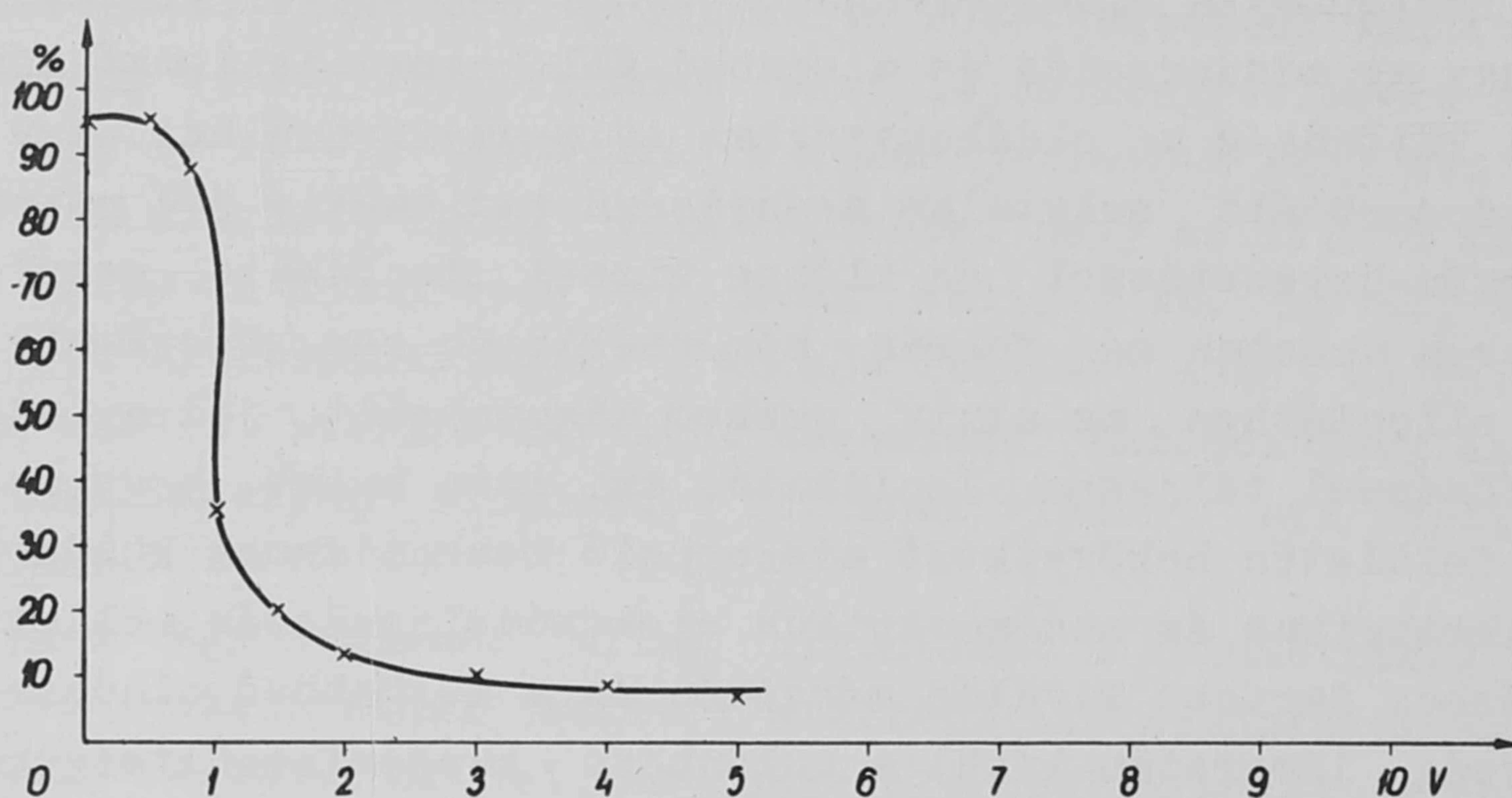
2. ábra

J-131 kiválásának függése a kapcsolófeszültségtől. Kísérleti feltételek: hőmérséklet 25°C , oldattérfogat 12 ml, $c_{\text{H}^+} = 10^{-2}$ n, katód felülete $6,28 \text{ cm}^2$, anód-katód felület aránya: 1:62.

Az aszimmetrikus elektródelrendezés mellett végzett elektrolízis eredményei azt mutatták, hogy jelentős eltérés van a kiválás mértékében attól függően, hogy - ugyanazon elektródarány mellett - a katód vagy az anód felülete a nagyobb.

Nagy katód és kis anód alkalmazása esetén a platinafelületen néhány V kapcsolófeszültségig emelkedik a kivált jódnátriumtiosulfát mennyisége (2. ábra), számsze-

rint a kapocsfeszültség nélküli 95 %-ról 99 %-ra, majd ezen maximum elérése után a kiválás mértéke a kapocsfeszültség emelésével lineárisan csökken. Nagy anód és kis katód mellett (3. ábra) az eredeti, kapocsfeszültség nélküli érték kb. 0,6 V-ig nem változik, majd 0,6 V után ugrásszerűen csökken, így pl. 1 V-nál az eredeti 95 %-ról 35 %-ra.

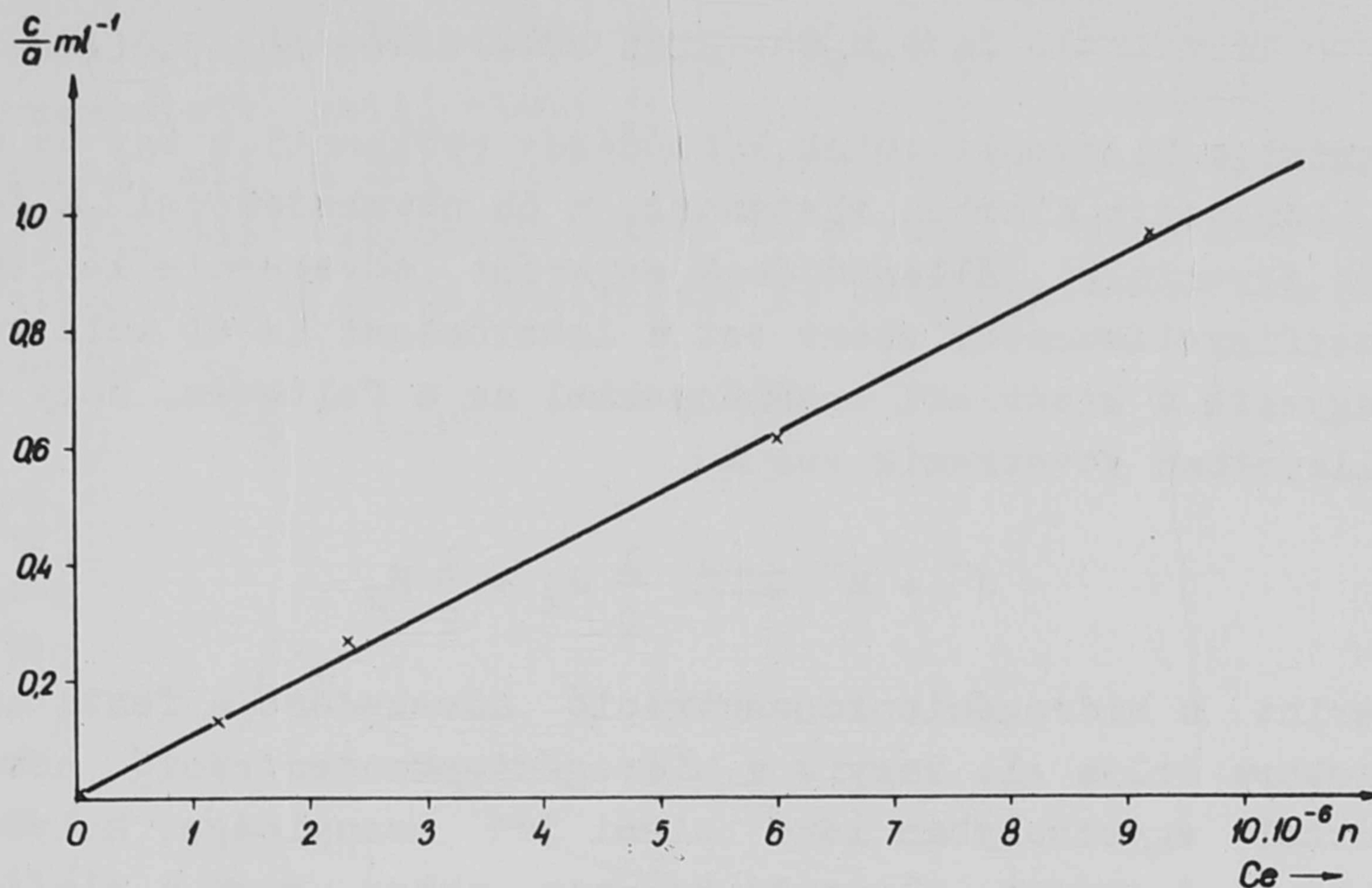


3. ábra

J-131 kiválásának függése a kapocsfeszültségtől. Kísérleti feltételek: hőmérséklet 25°C , oldattérfogat 12 ml, $c_{\text{H}^+} = 10^{-2}$ n, anód felülete $6,28 \text{ cm}^2$, anód-katód felület aránya: 62:1.

Mindezen, a hordozónélküli jódszorbpciójára és elektrokémiai viselkedésére vonatkozó törvényszerűségek, kiegészítve a Langmuir-Hückel-féle (4. ábra) izotermamódszerrel meghatározott oldékonysággal ($3 \cdot 10^{-8} \text{ g mol/l}$) és a hidrogén-ionkoncentrációnak a kiválás sebességére és egyensúlyára gyakorolt befolyásának ismeretével (5. ábra) elegendők arra, hogy valamely izotópkeverékben szultalan mennyiségben jelenlévő radioaktív jódszonosítását elvégezzük. - A következőkben rendelkezésre álló kísérleti eredmények alapján megkísérlem a hordozónélküli radioaktív jódsz fent ismerttetett viselkedésének magyarázatát megadni, s ezzel kapcsolatban mindenekelőtt azon kérdéseket szeretném tisztázni, hogy a platinafelületen milyen formában adszorbeálódik a jódsz, s hogy mivel magyarázható a makroszkópos mennyiségeknél nem észlelt katódos kiválás.

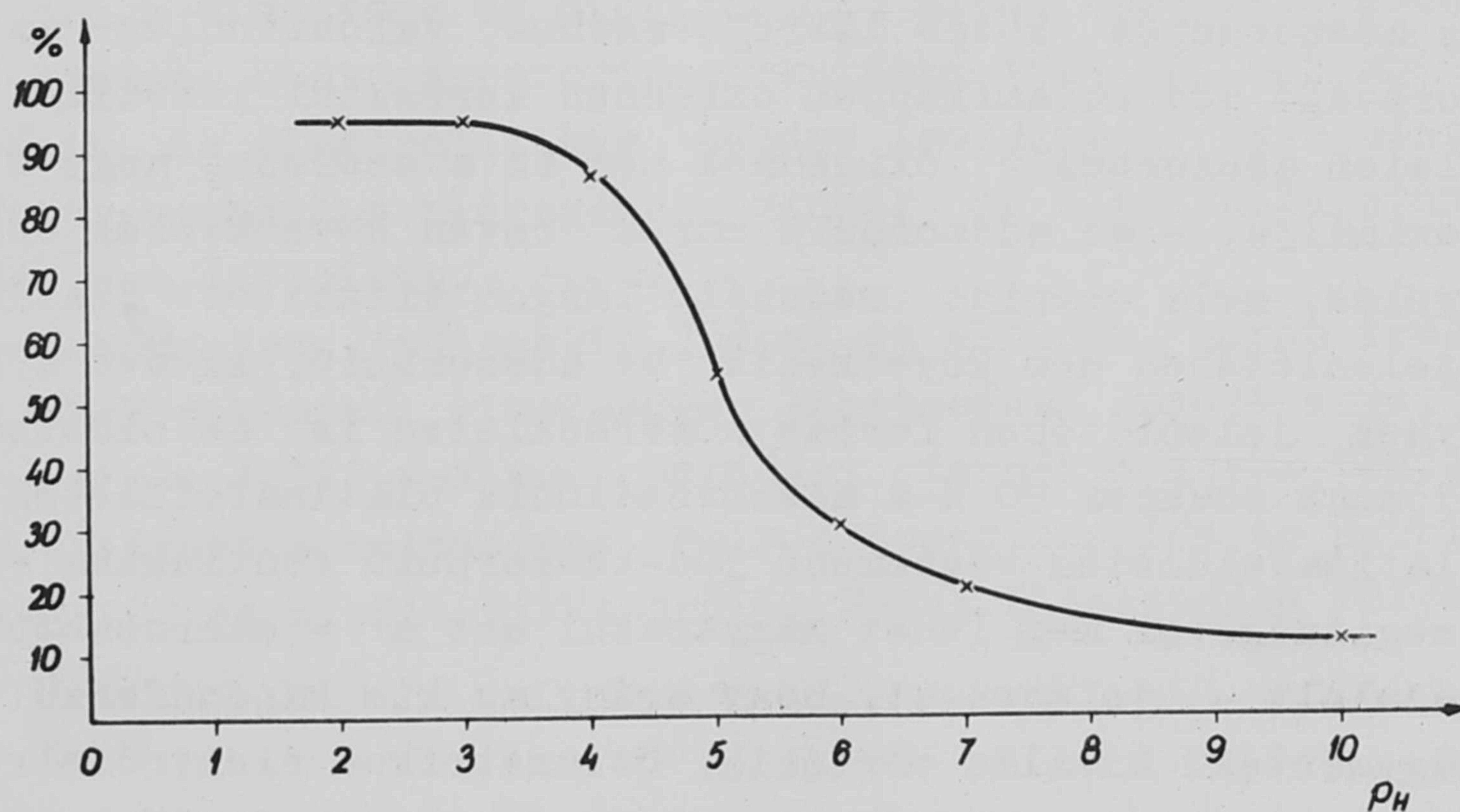
Első pillanatban legvalószínűbbnek az a feltevés látszanék, hogy az adszorpció ionos állapotban következik be. A Langmuir-Hückel-féle izotermamódszerrel meghatározott oldékonyságérték ($3 \cdot 10^{-8} \text{ g.mol/l}$) azonban túl kicsiny érték ahhoz, amit a platinafelületen kialakuló Pt-J^- adszorpciósz vegyülettől várhatnánk. A jodid ion alakjában történő adszorpció ellen szól az a megfigyelés is, hogy akár hidrogéngáz bevezetéssel, akár pedig katódos redukcióval az adszorbeált jódsz oldatba vihető. A jódat ion alakjában bekövetkező adszorpció lehetőségét szintén el kell vetnünk, mégpedig azért, mert a leoldás az előbbiekhöz hasonlóan akár klóros vízzel történő oxidációval, akár



4. ábra

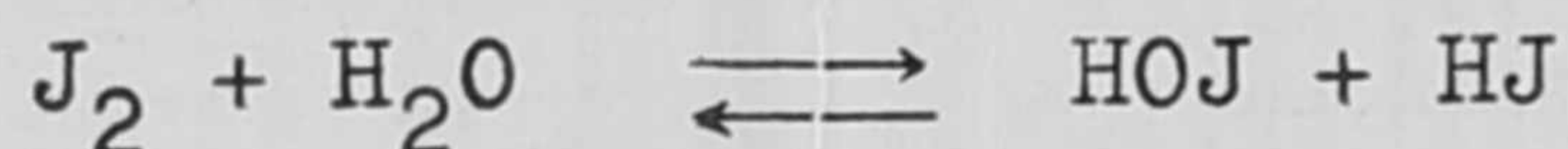
J-131 adszorpciója platinafelületen. Kísérleti feltételek: hőmérséklet 25°C , oldattérfogat 12 ml, $c_{\text{H}^+} = 10^{-2} \text{ n}$, platinalemez felülete $6,28 \text{ cm}^2$.

pedig anódos oxidációval elvégezhető. Ezek alapján föl kell tételnünk, hogy az adszorpció a jodát-hipojodit-elemijód-jodid oxidációs állapotok közül valamely közbenső oxidációs fokozatban következik be, tehát vagy hipojodit, vagy elemi jód alakjában. A hipojodit alakban bekövetkező adszorpció lehetősége ellen szól az a megfigyelés, mely szerint a hidrogénionkoncentráció növelése az adszorpció sebességét és egyensúlyi állandóját egyaránt megnöveli (5. ábra). A hidrogénionkoncentráció növekedése azonban a



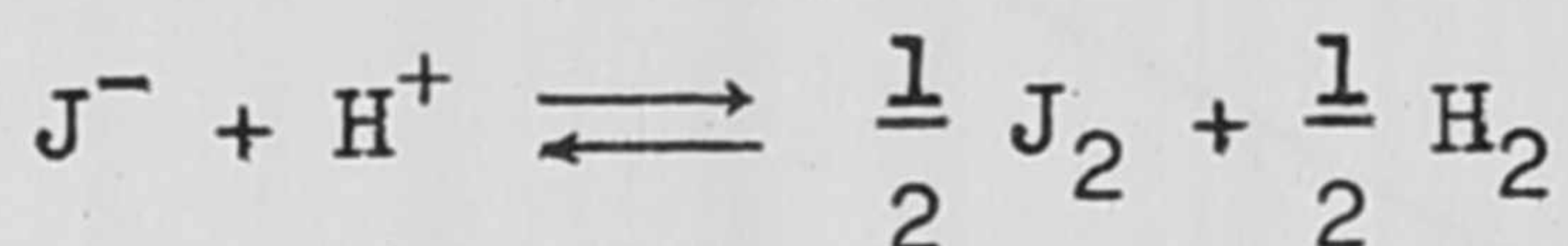
5. ábra

J-131 platinafelületen végbemenő adszorpciójának függése a pH-tól. Kísérleti feltételek: hőmérséklet 25°C , oldattérfogat 12 ml, platinalemez felülete $6,28 \text{ cm}^2$.



egyenlet szerint a hipojodit ionok képződését csökkenti, s így ha az adszorpció valóban hipojodit alakban történék, a pH növekedésével a folyamat sebességének és egyensúlyi állandójának egyaránt növekednie kellene, ami ellentmond a megfigyeléseknek, ezért ezt a lehetőséget is el kell vetnünk.

Megegyezik a kísérleti eredményekkel az a feltevés, hogy az adszorpció elemi állapotban következik be. A

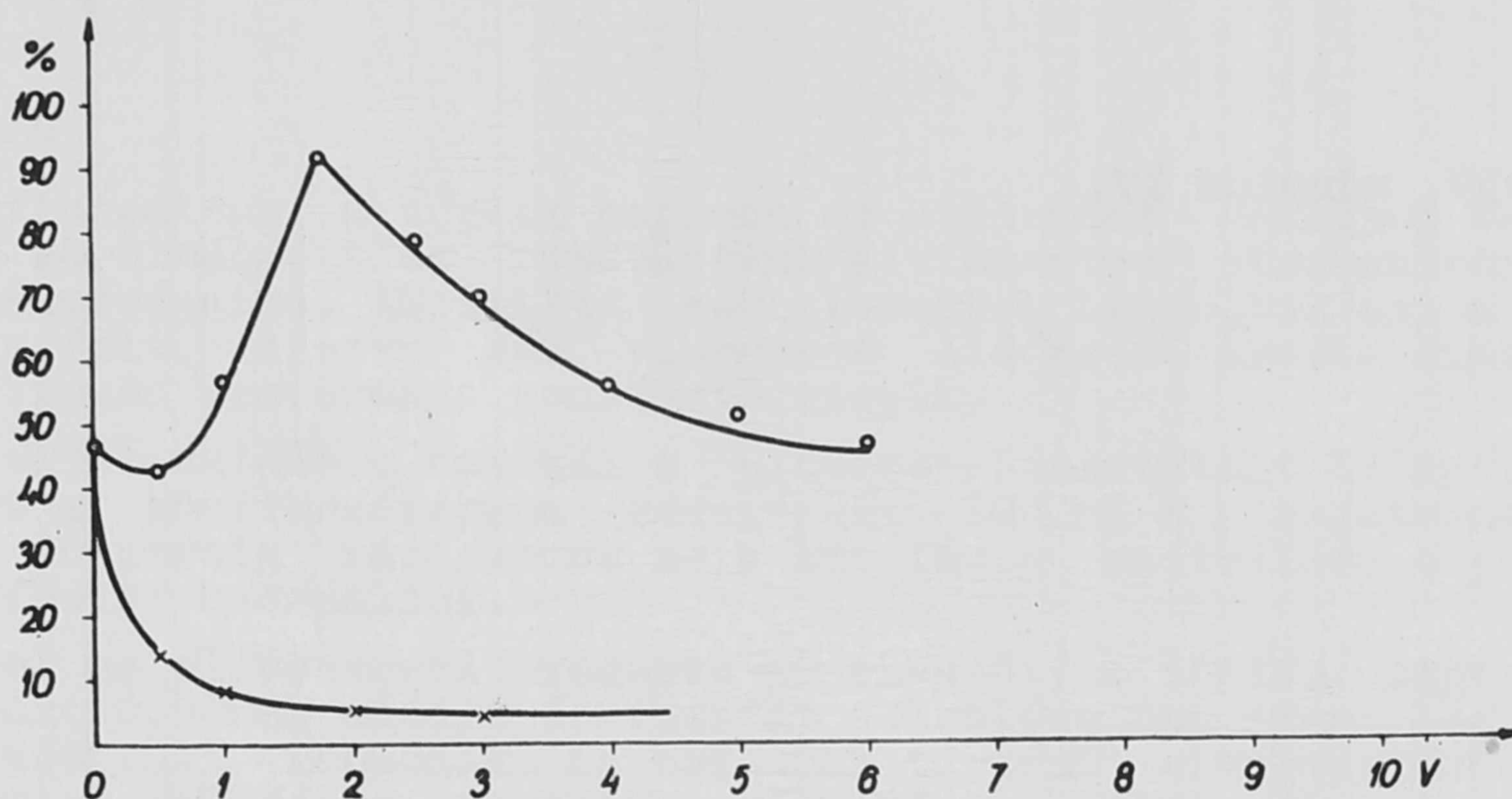


egyenlet szerint a hidrogénionkoncentráció növekedése a fenti folyamat egyensúlyát jobbra tolja el, vagyis a hidrogénionkoncentráció növelésével nő a jodid ionokkal egyensúlyban lévő elemi jód mennyisége, melynek abszolút értéke igen kicsiny ugyan, elegendő azonban ahhoz, hogy a platinafelületen adszorbeálódva ezen mennyiség mintegy "eltűnjön" a fenti egyensúlyból, s újabb - a folyamat egyensúlyi állandója által - meghatározott mennyiségű elemi jód keletkezvén ez ismét adszorbeálódjék a platina-felületen, s ez a folyamat mindaddig menjen végbe, míg az adszorpció egyensúlyi eloszlási hányados számértéke el nem éri az előbb ismerttetett oldékonyságnak megfelelő értéket.

A kísérletek során kitűnt, hogy a platinafelület minősége igen nagy befolyással van az adszorpció mértékére; akár oxidáló, akár redukáló lángon kiizzított platinafelület adszorbeálóképessége igen nagy mértékben, sokszor gyakorlatilag nullára csökken le. Hogy vajon felületi oxidok képződésével van-e ez a jelenség kapcsolatban, vagy pedig azzal, hogy magasabb hőmérsékleten a platinában elnyelt oxigén eltávozik, nem eldöntött kérdés. Bizonyosnak látszik azonban az, hogy a platinafelületen adszorbeált oxigén jelenléte szükséges az adszorpciós kötés létrejövéséhez, valószínűleg az elemi állapotban adszorbeáló jód valamiképpen oxigénnel keresztül kötődik a felülethez. Hogy a felületen adszorbeált oxigénnek nem az a szerepe, hogy a jodid ionokat jóddá oxidálja, s az adszorpció ennek révén következzen be, arra mutat az a megfigyelés, mely szerint redukáló lángon kiizzított platinán más oxidálószer jelenlétében nem következik be adszorpció, kivéve a hidrogénperoxidot, melynek jelenlétében forrás hőmérsékleten is az oldatban jelenlévő radioaktív jódnak csaknem 90 %-a adszorbeálódik platinafelületen.

A platinafelületen végbemenő jód-adszorpció fentiekben vázolt mechanizmusának segítségével meg lehet magyarázni azt a - makroszkópos mennyiségeknél nem észlelt - jelenséget, hogy aránylag kis kapocsfeszültségértéknél a katódon nagymértékű kiválás történik. Szimmetrikus elektródelrendezés mellett végzett elektrolízis eredményei a 6. ábrán vannak feltüntetve. Ebből látható, hogy a katód aktivitásának a kapocsfeszültség szerinti változását leíró görbe 1,75 V-ig emelkedik, az anódra vonatkozó görbe pedig kezdettől fogva exponenciálisan csökken. A katódra vonatkozó görbe kezdeti emelkedését részben azzal magyarázhatjuk, hogy az anódról a hidroxilionok kiszorító ha-

tása miatt leoldódó jódot az oldatba kerülve lehetőséget nyer arra, hogy az előzőekben ismertetett jodid-elemi jód egyensúlyon keresztül a katódon kiváljon, mindaddig, míg a katód elektródpotenciáljának növekedésével az intenzív hidrogénfejlődés kiszorító hatása és a katód redukálóképességének növekedése következtében a katód aktivitása is csökkenni kezd a kapcsolófeszültség növekedésével.



6. ábra

J-131 egyidejű anódos és katódos kiválásának függése a kapcsolófeszültségtől. Kísérleti feltételek: hőmérséklet 25°C , oldattérfogat 12 ml, $c_{\text{H}^+} = 10^{-2}$ n, anód és katód felülete $6,28 \text{ cm}^2$.

A platinafelületen adszorbeálódott radioaktív jód anódos oxidatív leoldódása nem tisztázott kérdés. Bizonyosnak látszik azonban, hogy az anódos oxidáció nem a Glasstone és Hickling [2] által elképzelt módon, hidroxilionoknak az anódon hidrogénperoxidmolekulákká történő rekombinációján keresztül történik. Az elektrolitikus anódos leoldással egyébként azonos körülmények között ugyanis a hidrogénperoxidnak az elemi állapotban tulmenő oxidáló hatását nem észleltük.

A hordozómentes radioaktív jódnak az előzőek során ismertetett adszorpció és elektrokémiai viselkedése lehetőséget nyújt arra, hogy mind a J-131, mind pedig a J-132-nek urán hasadási termékei közül történő előállítására olyan eljárást alkalmazzunk, mely a desztillációs és szublimációs eljárás nehézségeit és hibáit kiküszöböli. Ennek kidolgozása folyamatban van.

I r o d a l o m

[1] Hahn O., Strassmann F., Über das Zerplatzen des Urankernes durch langsame Neutronen.

Aus den Abhandlungen der Preussischen Akademie der Wissenschaften, 1939.

[2] Glasstone S., Hickling A., Chem.Rev. 25, 407 /1939/

Érkezett 1959. március 17.

KFKI Közlemények 7. évf. 1-2.szám, 1959.

ADATOK A TÓRIUM KROMATOGRÁFIÁJÁHOZ
A TÓRIUM ELVÁLASZTÁSA PAPIRON ÉS CELLULÓZE OSZLOPON

Irta: Almássy Gyula, Ördögh Mária és Hadobás Béla

Magkémiai Osztály

Összefoglalás

Megvizsgáltuk a tórium papiron és cellulóze oszlopon történő elválasztásának körülményeit és rámutattunk a vízmentes éter-salétromsav oldószer fogyatékoságaira. Empirikus egyenletekkel igazoltuk azt a feltevésünket, hogy a folt, illetve sáv vízmentes oldószer okozta szakadozottsága Freundlich típusu izotermára vezethető vissza.

Az elválasztáshoz optimális oldószer-összetételt állapítottunk meg. Az oldószer a következőképpen készítjük: 100 ml 8 n salétromsavat 100 ml éterrel kb. 10 percig rázogatunk és a két fázis szétválása után az organikus, felső fázist használjuk.

Ezzel az oldószerrel végezve az eluciót, a tórium papirkromatográfiás R_f értéke 0,9-nek adódik és foszfát jelenléte nem zavar, legfeljebb kissé megnyultabb folt képződik. Az oszlopon történő elválasztáshoz mindössze 100 ml oldószer szükséges, szemben a vízmentes oldószerrel, melynél a tórium eluálása csak mintegy 350 ml oldószer-térfogattal válik teljessé. Foszfát jelenléte a cellulóze oszlopon történő tóriumelválasztásnál sem zavar.

A tórium kromatográfiás elválasztására számos módszer ismeretes. Burstall, Davies, Linstead és Wells [1] az elválasztást papiron végzik és oldószerként tetrahidroszilvánt használnak, mely 5 % vizet és 10 % salétromsavat tartalmaz. A tórium foltja elég hosszú köteg alakjában jelenik meg alizarinos indikálás alkalmával az oldószerfront mögött.

Egy másik oldószer, mely szintén alkalmas a tórium elválasztására, metilacetát, mely 10 % vizet és 5 % salétromsavat tartalmaz. Ebben az esetben a tórium egy hosszú, diffúz sávot képez. Pollard, Mc Omie és Elbeich [2] butanol-salétromsav-benzoilaceton keveréket alkalmaznak oldószerként. Sarma [3] butanol-sósavval, Almássy és Nagy [4] etanol-sósavval végzi a kromatogram fejlesztését.

Kember [5] a tórium elválasztását nagyobb anyagmennyiségekkel cellulóze oszlopon végzi. Oldószerként étert alkalmaz, mely 12,5 tf % tömény, 1,42 fajsúlyu salétromsavat tartalmaz. Az elválasztáshoz a tórium nitrátját használja fel, mely a legtöbb fémnitráttal ellentétben az oldószerrel kívándorol az oszlopból. A cirkon és szkandium zavarólag hat, mert éter-salétromsav eleggyel szintén vándorol az oszlopban, a zavaró hatás azonban borkősavval kiküszöbölhető. Williams [6] rámutat arra, hogy a tórium nitrátja foszfát jelenlétében éter-salétromsav eleggyel nem oldható ki a cellulóze oszlopból, éppen ezért az elválasztáshoz speciális, alumíniumoxiddal kombinált cellulóze oszlopot alkalmaz. Így nemcsak a foszfát zavaró hatását küszöböli

ki, hanem a cirkonét is, mely foszfát jelenlétében az alumíniumoxid oszlopban marad.

Az említett módszereket kritikai vizsgálat tárgyává tettük és megállapítottuk, hogy a tórium többi fémtől való elválasztására legalkalmasabb Kember módszere, melyet a továbbiakban elsősorban papírkromatográfiás célokra dolgoztunk át.

A tórium elválasztása papírkromatográfián

Vizsgálatainkat Macherey Nagel 214 papíron 20 °C-on, a felszálló technika alapján végeztük. A vándoroltatáshoz a tórium nitrátját vittük fel a szűrőpapírra és a papírcsikot egy órán át az oldószer és víz gőzterébe lógattuk. Az oldószer a papíron minden esetben 15 cm-t vándorolt.

Mindenekelőtt megvizsgáltuk, hogy a Kember által használt oldószer (12,5 tf % salétromsavat tartalmazó éter) tórium és cirkon nitrátra nézve milyen R_f értékeket szolgáltat és megállapítottuk, hogy a tórium csaknem az alapvonalától az oldószerfrontig terjedő hosszú sávot képez, a cirkon foltja viszont az alapvonal közelében marad, tehát alig vándorol. A vizsgált oldószer így a tórium papírkromatográfiás elválasztására nem alkalmas, annál is inkább, mert későbbi vizsgálataink szerint a legtöbb fémion foltja a tórium hosszú foltját érinti, vagy abba beleesik. Jobb eredményt szolgáltathat azonban ez az oldószer abban az esetben, ha a tóriumot a papírból eluálni akarjuk. Az eluálás viszont hosszú ideig tart, mert éppen a tórium hosszú foltja miatt a tórium teljes eluálásához aránylag nagy mennyiségű oldószerre van szükség. Kember pl. a tórium cellulóze oszlopon való elválasztásához 600 ml oldószert használ fel [5]. Ilyen nagy mennyiségű oldószer esetén viszont számolnunk kell azzal, hogy a cirkon is jelentős mértékben vándorol, tehát az elválasztás nem tökéletes.

A tórium megnyult foltját alizarinos indikálás után közelebbről is megvizsgáltuk és a folton jól észrevehető szakadozottságot tapasztaltunk, vagyis a folt egyes részein koncentráció maximumok, más részein koncentráció minimumok jelentkeztek. Régebbi papírkromatográfiás munkánkban [7] rámutattunk arra, hogy a folt ilyen szakadozottsága vízmentes oldószerek esetén lép fel. A ferri-ion sósav-etanolos vándoroltatásánál pl. a folt a vándorlás hosszától függően két, vagy több foltra vált szét. Kérdés, hogy a folt szétválását, vagy a tórium foltjának szakadozottságát milyen tényezőknek tulajdoníthatjuk.

Az egyik lehetőség különböző komplexek képződése. Ezt a lehetőséget azonban cáfolja az a tény, hogy a keletkező foltok száma a vándorlás hosszával nő, továbbá a leghátsó foltok vastartalma közel azonos, már pedig komplexképződés esetén a leghátsó foltok vastartalmának a papírra vitt vas mennyiségével kellene arányosnak lenni. A komplexkémiái magyarázat tehát nem kielégítő.

Az egész problémát vissza kell vezetni a vándorlás mechanizmusának

elvi alapjaira [8] és a folt különböző koncentrációjú zónáinak különböző sebessége alapján kielégítő magyarázathoz jutunk.

A " c_0 " maximális koncentrációjú zóna " x " cm utat tesz meg. " x " értéke a következő tényezőktől függ:

$$x = \frac{v}{v + M \frac{f(c_0)}{c_0}}$$

v = az oszlopra, vagy papírra vitt oldószertérfogat, mely a sávot, vagy foltot előbbre viszi,

V = az oszlop, vagy papír egységnyi hosszában lévő folyadéktérfogat,

M = az oszlop, vagy papír egységnyi hosszában lévő adszorbens tömege,

$f(c_0) = c_0$ egyensúlyi koncentrációhoz tartozó fajlagos adszorpció.

Egy tetszőleges " c " koncentrációjú zóna elmozdulása

$$y = \frac{v}{v + M \frac{df(c)}{dc}}$$

ahol $\frac{df(c)}{dc}$ az $f(c)$ függvénynek a " c " koncentráció helyén vett differenciáhányadosa.

Magyarázatképpen ábrázoljuk a fajlagos adszorpció, $f(c)$ - koncentráció függvényt, vagyis induljunk ki az adszorpció izotermából (1. ábra).

Ha az 1. ábra alapján megvizsgáljuk az izoterma iránytangenseit, azt tapasztaljuk, hogy csak egy olyan koncentráció lehetséges, amelyhez tartozó iránytangens $\frac{f(c)}{c_0}$ -al egyezik. A megfelelő koncentrációt az ábrán c_1 -el jelöltük. Ekkor

$$\frac{df(c)}{dc} = \frac{f(c_0)}{c_0} = \operatorname{tg} \alpha$$

Ha c_1 -nél kisebb koncentrációjú zóna elmozdulásáról van szó, vagyis $c < c_1$, abban az esetben tehát a sáv elmosódott szerkezetet mutat.

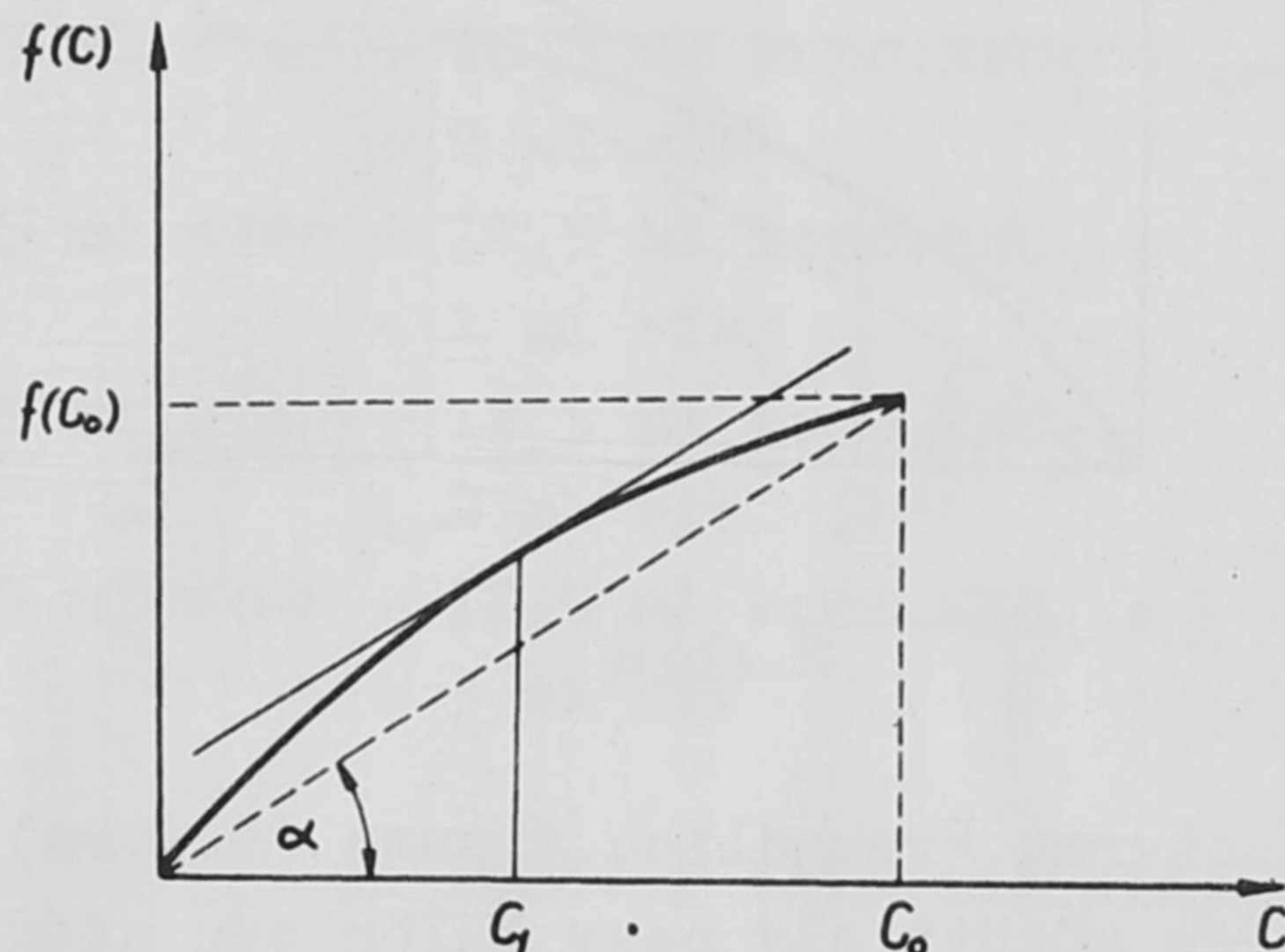
Ha viszont $c > c_1$, abban az esetben $\frac{df(c)}{dc} < \frac{f(c_0)}{c_0}$, tehát $y > x$. Vagyis az ilyen koncentrációjú zónák elérik az élvonalat.

Ha a kromatográfiát, mint megoszlásos kromatográfiát fogjuk fel, akkor az előbbi magyarázat annyiban módosul, hogy az adszorpció izotermát a megoszlásos izotermával (2. ábra), az adszorbens tömegét pedig az álló oldószertérfogattal kell helyettesíteni.

Ennek alapján

$$x = \frac{v}{A_1 + A_2 K}$$

$$y = \frac{v}{A_1 + A_2 K(c)}$$



1. ábra

A_1 = a mozgó oldószer térfogata az oszlop, vagy papír egységnyi hossz-
szában

A_2 = az álló oldószer térfogata az oszlop egységnyi hosszában

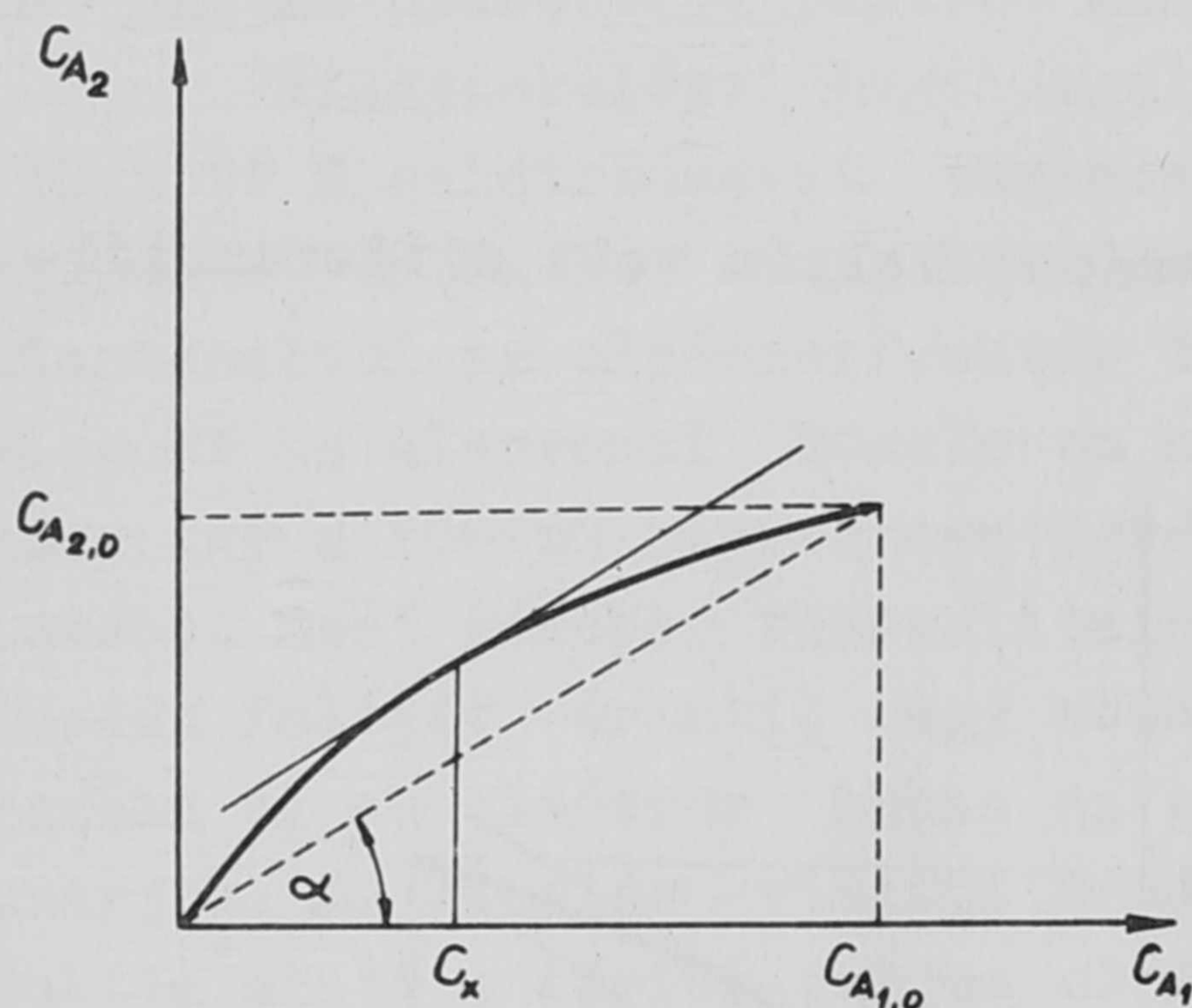
k = megoszlási hányados.

Ha $c_{A_1} = c_x$, akkor $k(c) = k = \operatorname{tg} \alpha$, tehát $x = y$

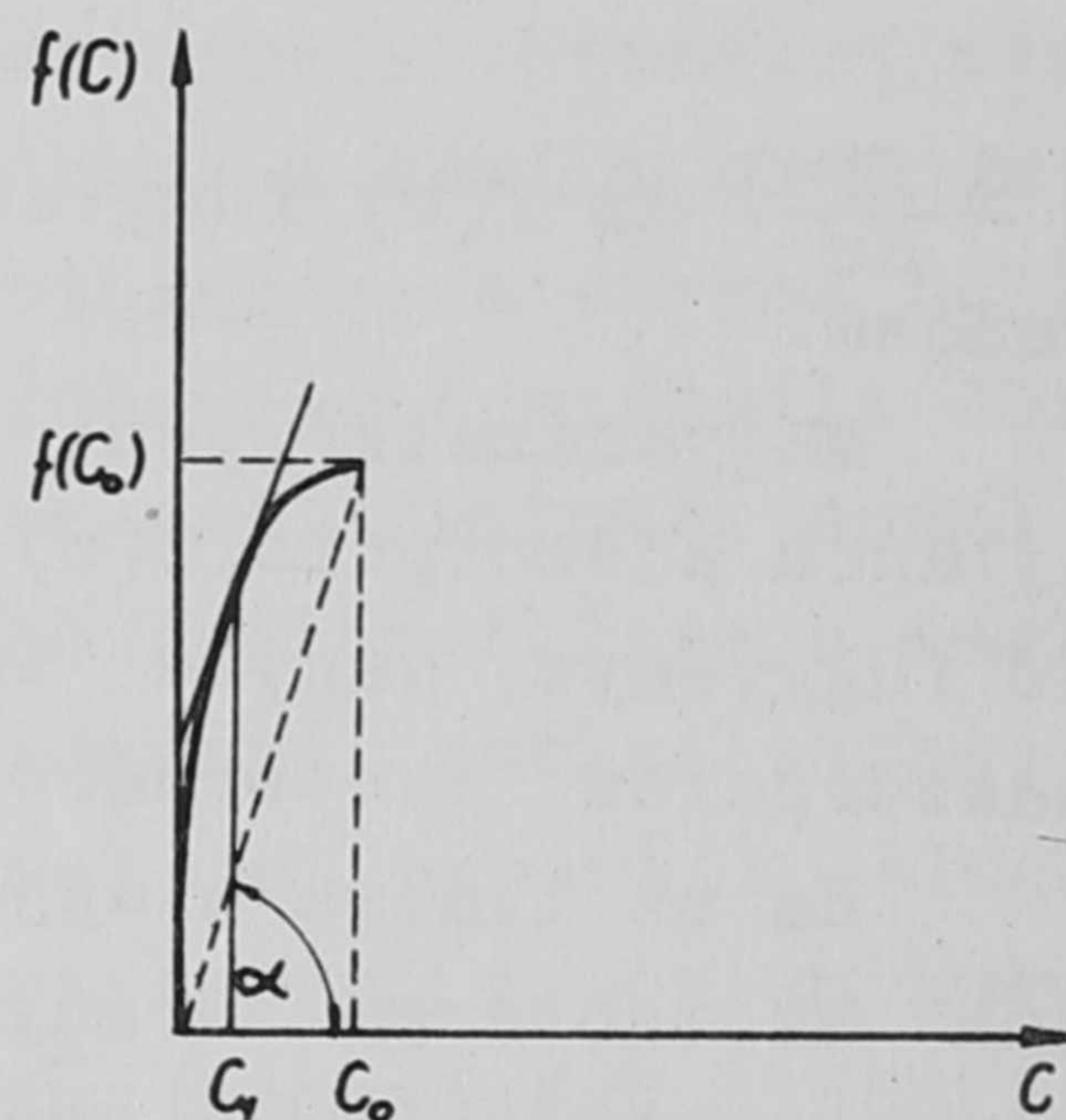
Ha $c_{A_1} < c_x$, akkor $k(c) > k$, tehát $y < x$

Ha $c_{A_1} > c_x$, akkor $k(c) < k$, tehát $y > x$

Akár az adszorpció, akár pedig a megoszlásos elméletből indulunk ki, a különböző koncentrációjú zónák különböző sebessége Langmuir típusu izoterma esetén megnyult, de azért összefüggő foltot eredményez. Hogyha azonban az



2. ábra



3. ábra

izoterma Freundlich típusu (3. ábra), a különböző koncentrációjú zónák sebessége között oly nagy különbség adódhat, hogy ennek folytán a folt kettévál. Ilyen jelenséget tapasztaltunk a ferri ion vándorlásánál vizmentes oldószer esetén, sőt a tóriumfolt szakadozottsága is Freundlich típusu izotermára vall.

A Kember által javasolt, a salétromsav viztartalmán kívül vizet nem tartalmazó oldószer a fenti megokolás alapján papirkromatográfiás célokra nem tudtuk alkalmazni.

Régebbi kísérleteink alapján azonban a folt tömörsége nagy mértékben növelhető, ha az oldószer viz, illetve savtartalmát, vagy mindkettőt kellőképpen megnöveljük [7]. Ezekből az empirikus eredményekből kiindulva, az éter-salétromsav oldószer viztartalmát fokozatosan növeltük és azt tapasztaltuk, hogy a viztartalom növekedtével a tórium foltja tömörült (4. ábra).

A 4. ábra alapján valóban csökken a folthosszuság, az R_f érték azonban kicsi ahhoz, hogy ezeket az oldószeret a tórium elválasztására felhasználhassuk.

Megpróbáltuk az oldószer viztartalmát tovább növelni, ez azonban a

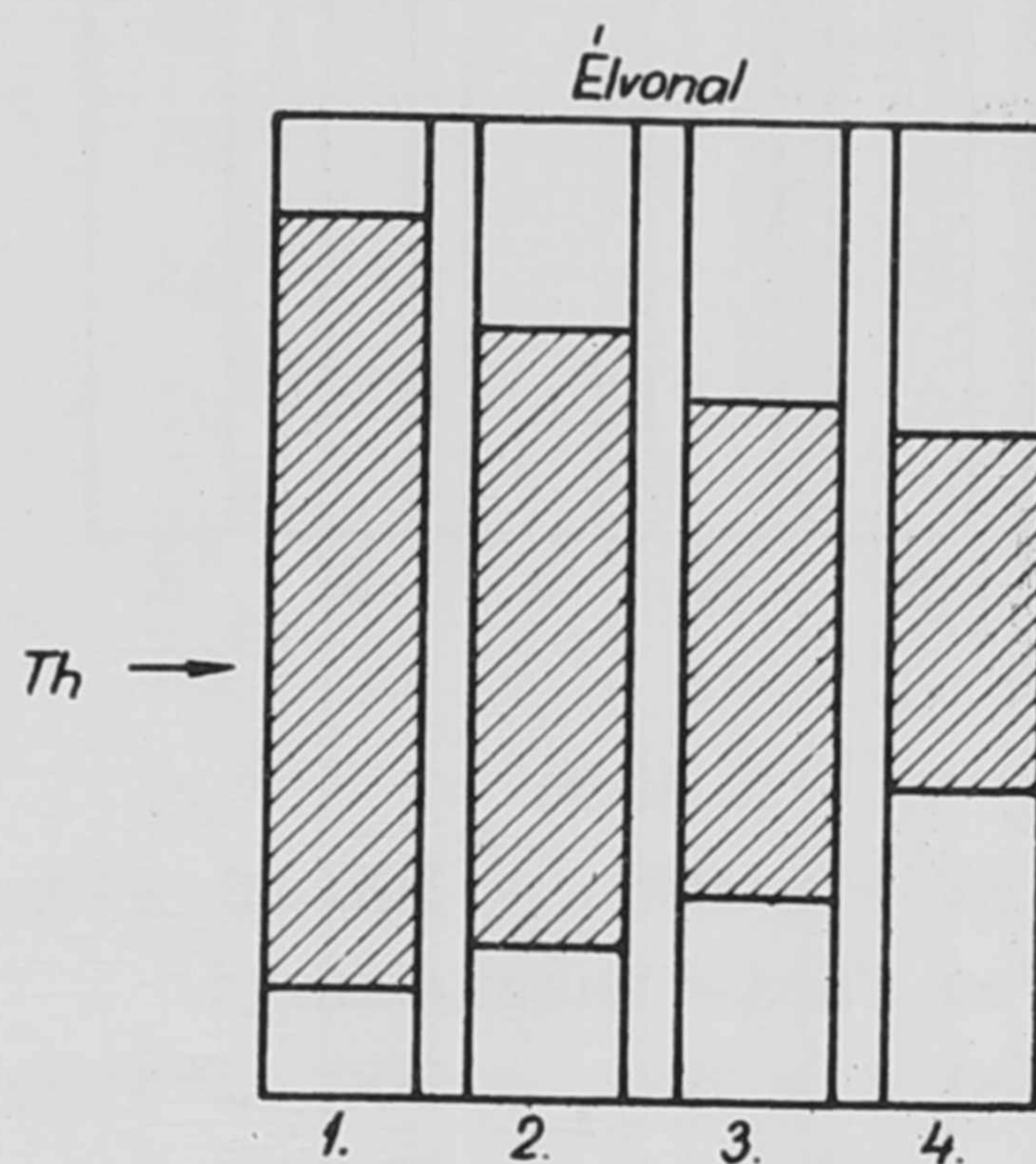
korlátozott oldékonyság miatt egyszerű összekeverés útján nem sikerült. Kérülő utat alkalmaztunk tehát és a következőképpen jártunk el: 100 ml 4 n salétromsavat 100 ml éterrel rázogattunk, amikor is két fázist kaptunk, melyek közül a felhasznált organikus fázis a megoszlási egyensulynak megfelelő salétromsavat és vizet tartalmazott. Ezt a műveletet 100 ml 6 - 8 - 10 - 12 és 14 n salétromsavval is megismételtük és így növekvő salétromsav és vıztartalmu oldószerekhez jutottunk, melyeket egyenkint felhasználtunk a tórium papirkromatográfiás vándoroltatásához. Eredményeinket az 5. ábra tartalmazza.

Az ábra alapján a vız-tartalom növekedtével a tórium foltja valóban tömörül. A vız-tartalom növekedésével a savtartalom is nő, ami szintén tömöríti a foltot, sőt a tórium R_f értékét is megnöveli olyannyira, hogy a tórium foltja a 3. oldószernél már az oldószerszertal együtt halad. A 3. oldószerszel 30 fémion R_f értékét vizsgáltuk meg és ezeket az értékeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

Az 1. táblázatban szereplő R_f értékek számítását a foltközép és az alapvonal közötti távolság alapján végeztük. Megállapítható, hogy a legtöbb fémion az alapvonalon, vagy annak közelében marad, tehát tökéletesen elválí a tóriumtól. Az ón R_f értéke elég nagy (a folt hosszát jelen esetben a folt kezdetének és frontjának R_f értékével adtuk meg), a tóriummal együtt azonban nem igen fordul elő, zavaró hatása tehát nem számottevő. Az urán foltja a tórium előtt fut, mellette azonban a tórium alizarinos indikálással könnyen kimutatható.

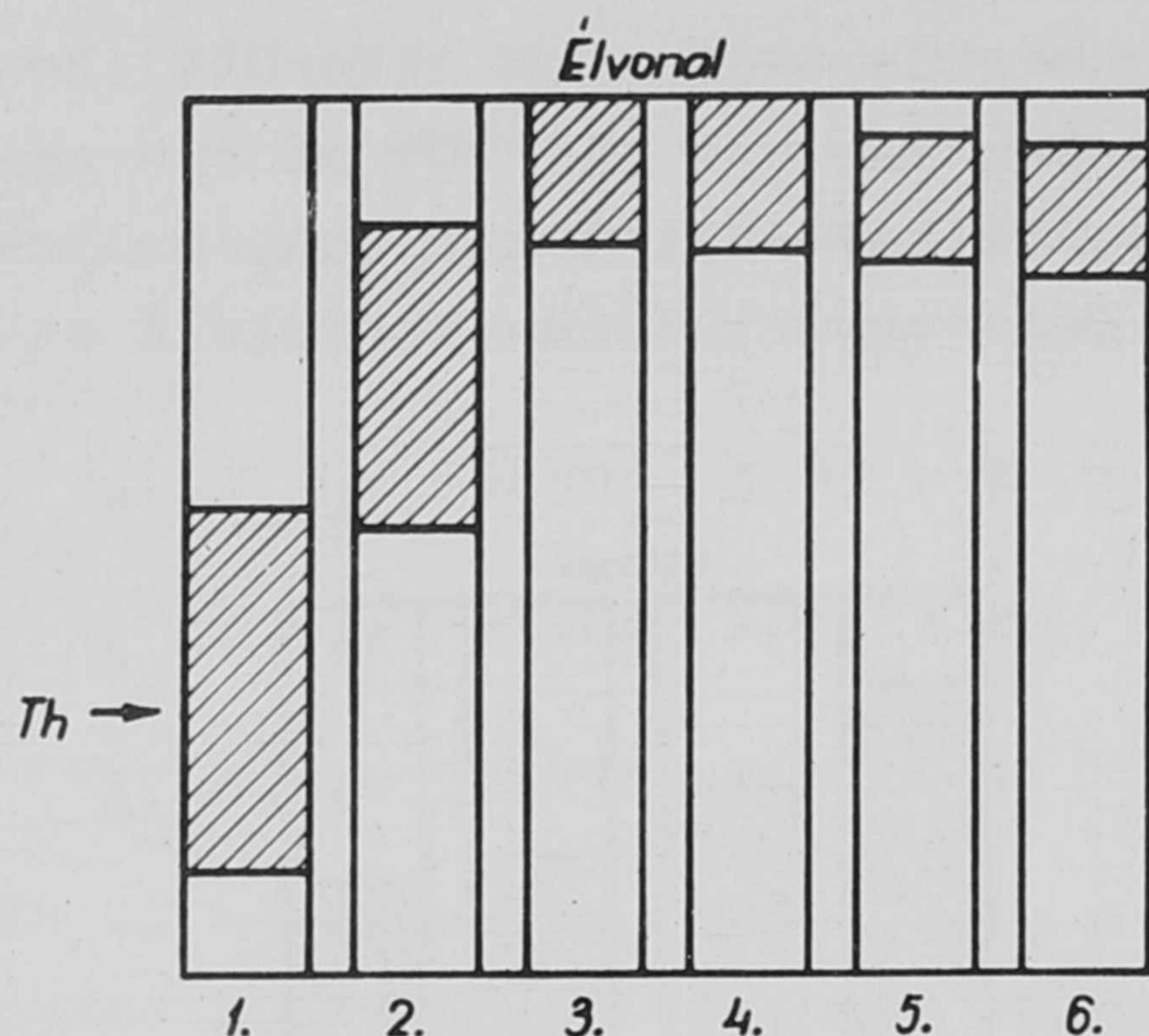
A 3. oldószerszel tehát, szemben a vízmentes oldószerszel, tömör foltot eredményez és a tórium magas R_f értéke folytán a tórium papirkromatográfiás elválasztásra igen alkalmas.

Előnye még a 3. oldószerszelnek a következő: a vízmentes oldószerszel Kember közetminták tóriumtartalmának cellulóze oszlopon történő elválasztására alkalmazta és megjegyezte, hogy foszfát jelenlétében az elválasztás nem ad jó eredményt. A foszfát mennyiségétől függően, a tórium részben, vagy egészben az oszlopban kötve marad. Ilyen esetben Williams [6] a foszfát ion zavaró hatásának kiküszöbölésére alumíniumoxiddal kombinált cellulóze oszlopot ajánl.



4. ábra

1. 87,5 ml éter + 12,5 ml konc. HNO_3 +
+ 0 ml vız
2. 86,5 ml éter + 12,5 ml konc. HNO_3 +
+ 1 ml vız
3. 85,5 ml éter + 12,5 ml konc. HNO_3 +
+ 2 ml vız
4. 84,5 ml éter + 12,5 ml konc. HNO_3 +
+ 3 ml vız



5. ábra

1. 100 ml 4 n HNO_3 + 100 ml éter;
éteres fázis használandó
2. 100 ml 6 n HNO_3 + 100 ml éter;
éteres fázis használandó
3. 100 ml 8 n HNO_3 + 100 ml éter;
éteres fázis használandó
4. 100 ml 10 n HNO_3 + 100 ml éter;
éteres fázis használandó
5. 100 ml 12 n HNO_3 + 100 ml éter;
éteres fázis használandó
6. 100 ml 14 n HNO_3 + 100 ml éter;
éteres fázis használandó

az anyag vándorlása nem egyenletes. Másodszor az oldószert ráöntjük az oszlopra, amikor is a folyadék oszlop saját súlyánál fogva sebesség-növekedést eredményez a hézagok irányában, tehát az egész elució erőltetetté válik. Ezzel szemben a papirkromatográfiánál az oldószert spontán szívódik fel a papíron és viszi magával az anyagot. Itt tehát van idő arra, hogy az adszorpció, illetve megoszlási egyensúly közelítően beálljon, míg a cellulóze oszlopon ilyen egyensulyról egyáltalán nem beszélhetünk. Innét adódik az, hogy a papirkromatográfiás eredmények nem alkalmazhatók minden esetben cellulóze oszlopra és az elucióhoz szükséges oldószertérfogata sokkal nagyobb, mint a szűrőpapíron lévő folt vándoroltatásához szükséges oldószertérfogata.

A tórium cellulóze-oszlopon történő elválasztásánál célunk volt elsősorban a Kember által használt 600 ml oldószertérfogatot lényegesen csökkenteni, másodszorban az elválasztáshoz olyan oldószert igyekeztünk keresni, amely foszfát jelenlétében is jó eredményt szolgáltat. Vizsgálatainkhoz a cellulózt Burstall és Wells [9] szerint készítettük elő.

Tekintettel arra, hogy vizsgálatainkat maximum 200 mg tóriumdioxidnak megfelelő tórium mennyiséggel végeztük, a szokásosnál kisebb oszlopot használtunk, melyben a cellulóze oszlop hossza 10 cm, szélessége 20 mm volt.

A foszfát zavaró hatását a 3. oldószerral is megvizsgáltuk és azt tapasztaltuk, hogy nem zavar, legfeljebb foszfát jelenlétében kissé megnyultabb folt képződik.

A tórium elválasztása cellulóze oszlopon

A tórium cellulóze-oszlopon történő elválasztására különösen célszerűnek látszott a tórium papirkromatográfiájánál felhasznált oldószert alkalmazása, mert ezzel az oldószerral a tórium az oszlopból könnyen kivándoroltatható. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a cellulóze-oszlop mint stabil fázis korántsem olyan ideális, mint a kromatográf szűrőpapír. Először is elkerülhetetlen hézagmentes oszlop készítése, ami azt eredményezi, hogy az oldószert a hézagokon gyorsabban halad át, mint a cellulózen, vagyis

1. táblázat

Fémion meg- nevezése	R _f	Fémion meg- nevezése	R _f
Th ⁴⁺	0,9	Bi ³⁺	0,21
Fe ³⁺	0,0	Pb ²⁺	0,03
Zr ⁴⁺	0,0	Ag ⁺	0,0
Cu ²⁺	0,0	Cr ³⁺	0,0
V ⁵⁺	0,12	Ni ²⁺	0,0
Mo ⁶⁺	0,11	Cd ²⁺	0,0
Co ²⁺	0,0	Ca ²⁺	0,0
U ⁶⁺	1,0	Sr ²⁺	0,0
Ti ⁴⁺	0,06	Ba ²⁺	0,0
Ge ⁴⁺	0,06	Mg ²⁺	0,0
Sn ²⁻⁴⁺	0,03-0,66	Ce ³⁺	0,0
Al ³⁺	0,0	La ³⁺	0,0
Be ²⁺	0,05	Dy ³⁺	0,0
Zn ²⁺	0,0	Nd ³⁺	0,0
Mn ²⁺	0,0	Pr ³⁺	0,0
		Sm ³⁺	0,0

2. táblázat

Felfogott oldószer térf. ml.	1	2	3	4
	oldószer ThO ₂ tart./g ThO ₂ /			
30	0,0693	0,1320	0,1504	0,1132
30	0,0606	0,0734	0,0707	0,0845
40	0,0438	0,0196	0,0073	0,0199
50	0,0300	0,0020	∅	0,0042
50	0,0063	∅	∅	0,0006
	0,2100	0,2270	0,2284	0,2224

Az oszlopra vitt anyagmennyiség: 0,2288 g ThO₂

Az oldószer összetétele és száma megegyezik a 2. ábrán feltüntetett oldószerével.

Azt tapasztaltuk, hogy ilyen nagyságu oszlopnál a Kember által javasolt oldószerből 300-350 ml elegendő volt a tórium teljes eluálására. Az anyag felvitelét az oszlopra Kember előírása alapján végeztük.

Ezután megvizsgáltuk, hogy a papirkromatográfiás vizsgálatainknál alkalmazott oldószerek cellulóze oszlopon milyen eluciót idéznek elő és a kapott eredményeket összehasonlítottuk a vízmentes oldószerrel kapott eredményekkel. Azoknál a vizsgálatoknál, melyeknél az oldószerben csupán a víztartalmat növeltük (oldószerek összetételét lásd a 4. ábrán), nem értünk el jobb eredményt, mint a vízmentes oldószernél, ami lényegében jó egyezést mutat a papirkromatográfiás eredményekkel. A 4. ábra alapján ugyanis megállapítható, hogy az oldószer víztartalmának növelésével a folt tömörsége nő ugyan, de a folt R_f értéke csökkenést mutat. Ez a körülmény igazolni látszik az oszlopon végzett vizsgálatok eredményeit. Jobb eluciót eredményeztek azok az oldószerek, melyekben nemcsak a víz, hanem a salétromsav tartalmát is növeltük (2. táblázat).

Az oszlopra vitt oldószer hőmérséklete minden esetben $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt volt. Az eluálás után kapott salétromsavas-éteres oldatot vízzel kb. háromszorosára hígítottuk és az éter eltávolítása után az oldatot szárazra pároltuk. A kapott nitrátokat sósavas bepárlással kloridokká alakítottuk és a száraz anyagot kb. 0,5 n sósavval felvettük. Ezután a tóriumoxalátot szilárd oxálsav felesleggel forrón választottuk le [10]. A csapadékot egy napi állás után szűrtük, majd az oxalátot hevítéssel tóriumdioxiddá alakítottuk és mértük.

A 2. táblázatból megállapítható, hogy az oldószer víz és savtartalmának növelésével az elucióhoz szükséges oldószer térfogata csökken és a 3. oldószernél kb. 200 mg tóriumdioxid kioldása 100 ml oldószerrel már kvantitatív. A 4. oldószernél a nagy salétromsavtartalom miatt, erős gázfejlődés közben az oszlop legtöbb esetben szétesett.

Az irodalom alapján [5] éter-salétromsav oldószerrel nem csak a tórium, hanem a Zr is mozog az oszlopban és a cirkon egy része a tóriummal együtt kivándorol az oszlopból. Borkósav jelenlétében azonban a cirkon vándorlása elmarad. A cirkon zavaró hatását a 3. oldószerrel is megvizsgáltuk és azt tapasztaltuk, hogy 1 g borkósav hozzáadására a cirkon zavaró hatása a 3. oldószernél is teljesen kiküszöbölhető.

Az előzőekben említettük, hogy vízmentes oldószer esetén foszfát ion az oszlopban visszatartja a tórium ekvivalens mennyiségét. Kérdés, hogy az oldószer sav és víztartalmának növelése mennyiben küszöböli ki a foszfát elució-gátló hatását. A kérdés eldöntésére olyan kísérleteket állítottunk be, melyeknél az oszlopra a tóriummal ekvivalens mennyiségű foszfátot vittünk és az eluálást a 3. oldószerrel végeztük. Megállapítottuk, hogy foszfát jelenlétében a tóriumnak több, mint 95 %-a kioldható az oszlopból, vagyis a 3. oldószerrel a foszfát zavaró hatása ugyiszólván elhanyagolható. Megjegyezzük, hogy foszfát jelenlétében az oxálsavas lecsapás után kb. 5-10 perces forralás szükséges, hogy az esetleg lecsapódó tóriumfoszfát oxaláttá alakuljon.

Végül vizsgálatainkat szintetikus kőzet oldatokra is kiterjesztettük. Ez az oldat 5 ml-enként 0,1 g Fe-t, 0,1 g Al-t, 0,1 g Ca-t, 0,05 g Mg-t,

0,005 g Mn-t, 0,0135 g Na-t és 0,0097 g K-t tartalmazott nitrát formájában. Abban az esetben, ha az oldathoz Zr-nitrátot is adtunk, az eluálást 1 g borkősav jelenlétében végeztük. Vizsgálataink eredményeit a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Bemért ThO ₂ mg	Kőzet oldat ml	Bemért ZrO ₂ mg	Bemért (NH ₄) ₂ HPO ₄ mg	Eluens mennyi- sége ml	Talált ThO ₂ mg	Hiba %
96,3	2	27		150	91,8	- 4,7
94,2	5			250	90,6	- 3,8
94,2	5			300	91,6	- 2,8
19,6				300	20,3	+ 3,6
96,3	5		62,6	300	94,4	- 2,0
96,3	5		62,6	300	93,7	- 2,7
96,2	5		67,4	300	92,8	- 3,5
96,2	5		67,4	300	92,5	- 3,8
94,2	5	97,3		300	91,8	- 2,5

A táblázat alapján megállapítható, hogy az aránylag nagy mennyiségű kísérő fémek a tórium elválasztását nem zavarják.

I r o d a l o m

- [1] Burstall F.H., Davies G.R., Linstead R.P., Wells R.A., J.chem.Soc. 516 /1950/
- [2] Pollard F.H., McOmie J.F.W., Elbeich I.I.M., J.chem.Soc. 466 /1951/
- [3] Byomkes Sarma., Science and Culture 16, 165 /1950/
- [4] Almássy Gy., Nagy Z., Magyar.Kém.Foly. 60, 207 /1954/
Acta Chim.Hung. 7, 325 /1955/
- [5] Kember N.F., Analyst. 77, 78 /1952/
- [6] Williams A.F., Analyst. 77 297 /1952/
- [7] Almássy Gy., Dezső I., Magyar.Kém.Foly. 62, 60 /1956/
- [8] Fuksz N., Uszp.Him. 18, 206 /1949/
Nametkin Sz.Sz., Rogyionov V.M., Melnyikov N.N., Szerves vegyületek reakciói és kutatási módszerei. Akad.Kiadó Budapest 1954. p.161.
- [9] Burstall F.H., Wells R.A., Analyst. 76, 396 /1951/
- [10] Fresenius W., Jander G., Handb.d.anal.Chem.III, IV/6, 350 /1950/

Érkezett 1959.április 17.

KFKI Közlemények 7.évf., 1-2.szám, 1959.

KISMENNYISÉGŰ URÁN MEGHATÁROZÁSA CELLULÓZE OSZLOP KROMATOGRÁFIÁS ELVÁLASZTÁS SEGÍTSÉGÉVEL

Irta: Ördögh Mária

Magkémiai Osztály

Összefoglalás

Burstall és munkatársai cellulóze oszlop kromatográfiás módszerét alkalmaztuk kis mennyiségű (2-3 mg) urán meghatározására. Az elválasztás elvégzése után az uránt kénsavas közegben, N-fenilantranilsav indikátor jelenlétében kb. 0,005 n ammóniumvanadát mérőoldattal titráltuk meg.

Ismeretes, hogy az uranilnitrát salétromsavas közegben jól oldódik etiléterben és más organikus oldószerekben, és ezt a tulajdonságát használják ki ércekből, kőzetekből történő elválasztásánál. Kevés kísérő elem minden esetben átkerül az organikus fázisba, így ez a módszer kvantitatív meghatározásokra, különösen kis mennyiségű urán jelenlétében nem mindig alkalmas. Ezzel szemben kromatográfiásan szűrőpapírcsikkel salétromsavat tartalmazó organikus oldószerral az uránt a szennyezésektől igen jól el lehet választani, de a szűrőpapírcsik az anyag mennyiségét erősen korlátozza.

A kísérő elemeknek a szerves fázisba való átjutását megakadályozza, és ugyanakkor a vizsgálandó anyag mennyiségének jelentős emelését teszi lehetővé az un. cellulóze oszlop kromatográfiás módszer. Ez a módszer lényegében a papirkromatográfiát és az éteres extrakciót kombinálja össze. Ezt a módszert főleg két, nukleáris szempontból nagyon fontos elemnek, az uránnak és a tóriumnak kvantitatív elválasztására alkalmazzák [1-5], használata kb. az utóbbi tíz évben terjedt el. Az urán elválasztására 5 tf % 1,42 fs-u salétromsavat tartalmazó étert, a tórium elválasztására pedig 12,5 tf% salétromsavat tartalmazó étert használnak. Ha mindkét elem egymás mellett van jelen, akkor az urán 3 tf% salétromsavas éterrel oldható ki az oszlopból, ekkor a tórium az oszlopban marad, majd 12,5 tf% salétromsavas éterrel a tórium is kioldható. Az urán teljes kioldására kb. 150 ml, a tórium kioldására pedig kb. 600 ml oldószert szükséges. A salétromsav koncentráció és az oldószert víztartalmának növelésével a tórium kioldásához szükséges oldószert mennyisége kb. 250-300 ml-re csökkenthető. A kísérő elemek zavaró hatását részletesen vizsgálták. Li, Na, K, Cs, Rb, Cu, Ag, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd, Al, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Ga, In, Tl, Ti, Hf, Ge, Sn, Pb, Nb, Ta, Cr, W, Te, Mn, Fe, Co és Ni nitrát alakban visszamaradnak a cellulózában, vagy csak nagyon lassan mozognak. Így ezek a fémek a meghatározást nem zavarják.

A higany csak Hg/II/ alakban mozog az oszlopon, de elég lassan, Se,

As, Sb, Bi ugyancsak lassan haladnak, sok arzén akadályozza az urán extrakcióját, így a kromatográfiás elválasztás előtt el kell távolítani. A cérium/IV/ meglehetősen jól oldódik éter-salétromsav elegyekben, de hidrogénperoxidos kezeléssel cérium/III/-á alakítva teljesen visszatartható az oszlopban. Cirkon és szkandium részben kioldódik az oszlopból, de tartarát ionok komplexképző hatása a kioldódást teljesen megakadályozza. Peroxidokat tartalmazó éter esetében vanádium jelenlétében vöröses peroxivanádium vegyület képződik, amely az oszlopban gyorsan mozog lefelé. Foszforsav jelenléte akadályozza az urán extrakcióját, de vas/III/nitrát segítségével komplexbe vihető. A molibdén egy része könnyen kioldódik az oszlopból, de ha a meghatározás előtt egy nappal vas/II/szulfáttal hozzák össze, MoO_3 -á alakul, amely visszamarad az oszlopban. Kevés szulfát nem zavar, haloidok nem lehetnek jelen, mivel nagyon elősegítik egy sor kísérő elem extrakcióját.

Az itt felsorolt módszereket általában makro urán mennyiségekre dolgozták ki. Célunk volt a cellulóze oszlop kromatográfiás módszer alkalmazása igen kis (1-2 mg) urán mennyiségekre.

A kísérletekhez használt berendezés egy 20 cm hosszú, 2 cm átmérőjű üvegcső volt, amelynek alsó vége elvékonyódott és csappal záródott. Célszerű az üvegcső belső falát valamilyen hidrofobizáló anyaggal (pl. metilkloroszilán) bevonni.

A cellulóze pép előkészítése a következőképpen történt: a lehetőleg minimális szervetlen anyagot tartalmazó apró cellulóze darabkákat 5 tf%-os salétromsavval 15-20 percig főztük. Ez részben a cellulóze aktiválására, részben a benne lévő szervetlen sók kioldására szolgált. Lehűlés után a pépet desztillált vízzel savmentesre mostuk, majd alkohollal és éterrel mosva, szivással megszárítottuk. Az így kapott laza cellulóze vattát üveg dugós edényekben tartottuk.

A cellulóze oszlop elkészítése: az üvegcsövet először oldószerrel félig megtöltöttük, és úgy vittük be a cellulózt kis részletekben, amelyet lapos végű üvegbottal enyhén lenyomkodtunk, hogy összefüggő réteget kapjunk. Megtöltéskor ügyelni kell arra, hogy az oldószer szintje mindig a cellulóze szint felett legyen.

Miután a szükséges mennyiségű cellulóze pépet betöltöttük, az oszlopon kb. 100 ml éter-salétromsav elegyet engedtünk át kis részletekben, ügyelve arra, hogy a pép fölött mindig oldószer maradjon, ha ugyanis az oldószer lefolyik, a pép nagyon gyorsan kiszárad, és többé nem lehet buborékmentesen megtölteni. Az így előkészített oszlop használatra kész.

Az elválasztandó oldatot salétromsavas közegben kell az oszlopra felvinni, lehetőleg kis térfogatban. Legjobbnak bizonyult 25-30 %-os salétromsavas oldat használata. Az oszlopra való felvitel úgy történik, hogy a salétromsavas oldatot száraz cellulózával itatjuk fel, és ezt visszük az oszlopra, majd üvegbottal lenyomkodjuk, hogy az eredeti oszloppal összefüggő réteget kapjunk. A peroxidmentes éterből (tömény káliumjodid oldattal ellenőrizzük) frissen készített oldószerrel kb. 10 ml-es részletekben eluálunk,

az oldószernek sohasem szabad a cellulóze felszine alá kerülnie. Az efluenst 150 ml-es főzőpohárban gyűjtjük össze, desztillált vízzel erősen felhígítjuk, majd vízfürdőn óvatosan melegítjük az éter és a salétromsav eltávolítására. A bepárlás után az uránt megfelelő formába hozzuk, az utána következő meghatározási módszernek megfelelően. Jelen esetben 2-3 kénsavas bepárlást végeztünk, majd az uránt titrimetrikusan határoztuk meg [6]. A harmadik bepárlás után a száraz maradékot kb. 6n kénsavval vettük fel, bizmut-reduktoron átengedtük, majd kb. 0,005n ammóniumvanadát mérőoldattal N-fenilantranilsav indikátor jelenlétében megtitráltuk. Ebben az esetben az uránt esetleg kísérő vanádium nem zavar.

A meghatározáshoz salétromsavas mesterséges kőzetoldatot készítettünk, amelynek összetétele a következő volt: 0,06 g Fe_2O_3 , 0,22 g Al_2O_3 , 0,002 g TiO_2 , 0,002 g V_2O_5 , 0,002 g MnO_2 , 0,06 g CaO , 0,04 g MgO , 0,02 g $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 10 ml-ben.

10 ml mesterséges kőzetoldathoz ismert urán mennyiségeket adtunk, bepároltuk, majd 1 ml 25 %-os salétromsav oldattal vettük fel, és az így előkészített anyaggal végeztük az elválasztást. Az oszlop hossza 10 cm.

Az ismert uránoldat 1 ml-ét kiindulásképpen megtitráltuk a kb. 0,005 n ammóniumvanadát oldattal. Ez az uránoldat az oszlopon való elválasztást kivéve, átment az összes többi folyamaton, tehát a kénsavas bepárláson, hígításon, bizmut reduktoron, és így titráltuk meg. A kapott eredmények az I. táblázatban láthatók.

I. táblázat

Sor-szám	Bemért U mg	Kőzet oldat ml	Eluens ml	Fogyott NH_4VO_3 ml	Talált U mg	Eltérés mg	Eltérés %
1.	2,84	-	-	4,42	Középérték: 4,39 ml NH_4VO_3		
2.	2,84	-	-	4,35			
3.	2,84	10	100	4,40	2,847	+0,007	+0,23
4.	2,84	10	100	4,40	2,847	+0,007	+0,23
5.	2,84	10	100	4,45	2,88	+0,04	+1,4
6.	2,84	10	100	4,35	2,81	-0,03	-0,9
7.	2,84	5	100	4,52	2,92	+0,08	+3,0
8.	2,84	5	100	4,41	2,85	+0,01	+0,46
9.	2,84	5	100	4,44	2,87	+0,03	+1,1

Egy másik salétromsavas mesterséges kőzetoldat összetétele: 0,2 g Fe, 0,2 g Al, 0,2 g Ca, 0,1 g Mg, 0,01 g Mn, 0,1 g NaNO_3 és 0,05 g KNO_3 - 10 ml-ben. Az eredmények a II. táblázatban láthatók.

Amint a II. táblázat adataiból látható, az urán kioldására kb. 100 ml oldószer szükséges. A cellulóze oszlop hosszát 5-10 cm között változtattuk.

5 cm hosszúságú oszlopnál előfordult, hogy a kísérő elemek viszonylag nagy mennyiségük miatt elérték az oszlop alját, és így jelentős mérőoldat túlfogyást idéztek elő. Így 7-10 cm hosszú oszlop használata előnyös.

Az itt leírt módszert sikeresen alkalmaztuk a Pécs környéki uránkőzet urántartalmának meghatározására.

II. táblázat

Sor-szám	Bemért U mg	Kőzet oldat ml	Oszlop hossza cm	Eluens ml	Fogyott NH_4VO_3 ml	Talált U mg	Eltérés mg	Eltérés %
10.	2,00	-	-	-	3,52	Középérték: 3,53 ml NH_4VO_3		
11.	2,00	-	-	-	3,52			
12.	2,00	-	-	-	3,49			
13.	2,00	-	-	-	3,52			
14.	2,00	-	-	-	3,60			
15.	2,00	5	10	80	3,60	2,04	+0,04	+2,0
16.	2,00	5	10	80	3,46	1,96	-0,04	-2,0
17.	2,00	-	10	100	3,42	1,94	-0,06	-3,0
18.	2,00	-	10	100	3,41	1,93	-0,07	-3,5
19.	2,00	-	5	100	3,39	1,92	-0,08	-4,0
20.	2,00	2	5	100	4,24	2,40	+0,40	+20,0
21.	2,00	2	10	200	3,42	1,94	-0,06	-3,0
22.	2,00	2	7	100	3,40	1,93	-0,07	-3,5
23.	2,00	2	7	200	3,50	1,98	-0,02	-1,0

I r o d a l o m

- [1] Burstall F.H., Wells R.A., Analyst. 76, 396 /1951/
- [2] Burstall F.H., Kember N.F., The Industrial Chemist, 1950. 3.
- [3] Rabbits F.T., Trans.Can.Inst.Mining Met. 55 /in Can.Mining Met.Bull. No. 477. 27-9/ /1952/
- [4] Kember N.F., Analyst. 77, 78 /1952/
- [5] Almássy Gy., Ördögh M., Hadobás B., Magyar Kém. Foly. 64, 240 /1958/
- [6] Paley P.N., Ist. Int.Conf.on the Peaceful Uses of At.En., 8, 225 /1955/

Érkezett 1959. április 24.

KFKI Közlemények 7.évf., 1-2.szám, 1959.

URÁN-KOMPLEXEK ELŐÁLLÍTÁSA VÉKONY RÉTEGEK KÉSZÍTÉSÉNEK CÉLJÁRA

Írta: Patóh Piroska és Schneer Anna

Magkémiai Osztály

Összefoglalás

Vékony uránrétegek előállításához vízben rosszul és szerves oldószerben jól oldódó, valamint vákuumban szublimálható U-vegyületeket állítottunk elő. Utóbbi célra főleg az U/IV/ vegyületek alkalmasak. A vegyületek közül az U/VI/ tisztán előállítható és levegő jelenlétében oldatban sem változó acetilacetónát és tenoiltrifluoracetónát komplexének abszorpciós görbáját is felvettük.

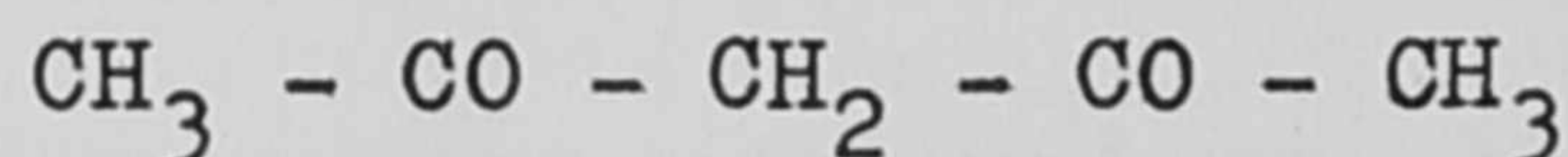
Hasadási és ionizációs kamrák, valamint számlálókészülékek tökéletesítésével kapcsolatban merült fel az igény sugárzó anyagok vékony és egyenletes rétegének előállítására.

A rétegek előállítására a következő módszerek használatosak [1]:

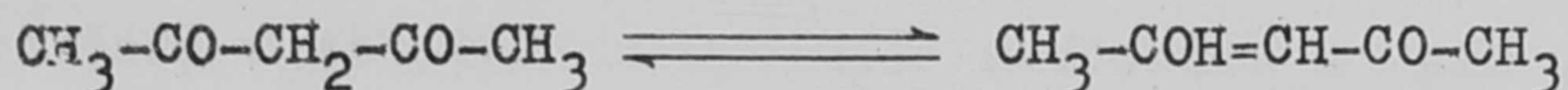
1. Egyszerű bepárolási eljárás.
2. Tetraetilénglikolos szórási technika.
3. Beszórás szuszpenzióval.
4. Leválasztás elektródra.
5. Szublimációs eljárás.

Szublimálással állítottak elő vékony réteget pl. plutoniumból acetilacetónátjának segítségével [2]. Az acetilacetónátokat fémionok extrakcióval történő elkülönítésének céljára ugyancsak alkalmazzák [3,4]. Acetilacetónátok előállításával preparatív szervetlen kémiai kézikönyv foglalkozik [5]. Feladatunk illó urán-vegyület előállítása volt. Erre a célra az acetilacetónát-komplexet tartottuk a legalkalmasabbnak. Az urán-acetilacetónátok közül az U/IV/-vegyület illó, míg az U/VI/-vegyület valószínűleg nem.

A reagens tulajdonságait vizsgálva [5] megállapítható, hogy a β -diketonok számos fémionnal képeznek komplexeket, illetve sókat. A legegyszerűbb β -diketon (1,3-diketon) a 2,4-pentandion, közönséges nevén acetilacetón:

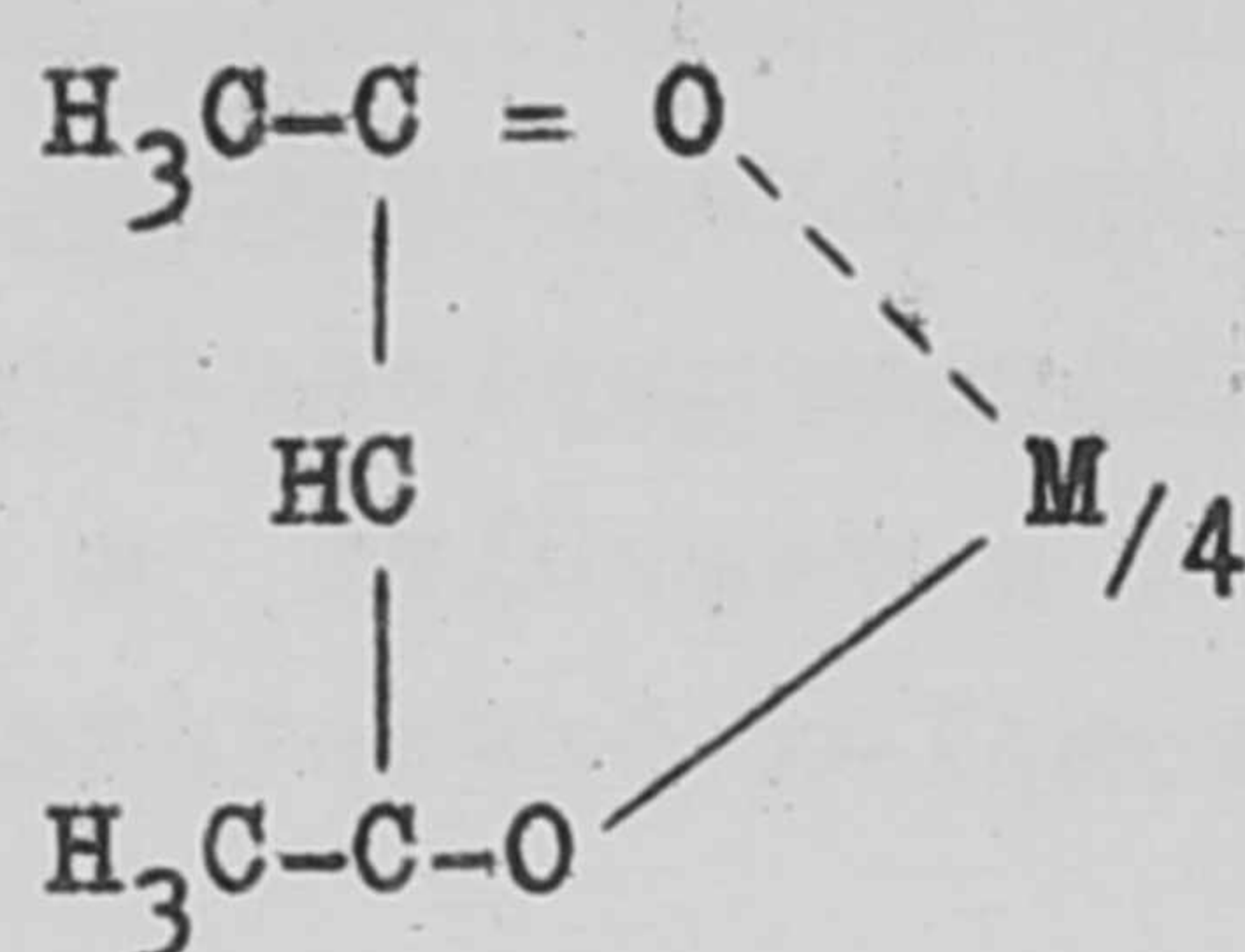


Molekulasúlya $M = 300,12$; o.p. = $23,2^\circ\text{C}$; f.p. = $137,7^\circ\text{C}$; $s = 0,977 \text{ g/cm}^3$ (19°C -on). Vízben közepes mértékben oldódik, 12,5 g 100 g vízben. Etanolal, éterrel elegyedik, benzol, kloroform, acetón, jégecet oldja. Enol és keto formája között a következő egyensúly áll fenn:



Fémvegyületeinek képzésében természetesen az enol forma vesz részt.

Az acetilacetonátok lehetnek sók, komplex ionok vagy komplex nem elektrolit vegyületek. Sók pl. a vízben jól, toluolban nem oldódó alkálifém-acetilacetonátok. Ezek a vegyületek vizes oldatban elektrolitosan disszociálnak M^+ és $\text{O-C(CH}_3)_2\text{=CH-CO-CH}_3$ ionokra. Komplex ion, vagy töltés nélküli kelát kialakulását a centrális fémion oxidációs- (O) és koordinációs- (K) számának viszonya szabja meg. Ha $\text{K/O}=2$, a kialakult vegyület töltés nélküli molekula, mint pl. a négyvegyértékű 8-as koordinációjú Zr, Hf, Th, U/IV/, Ce/IV/ és Pu/IV/ acetilacetonátjai.



Hasonló jellegűek pl. $\text{Be(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ vagy $\text{Al(C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Kissé más jellegű nem elektrolitok pl. $\text{MO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, ahol M lehet pl. urán vagy molibdén/VI/. Komplex ionok akkor keletkeznek, ha $\text{K} \neq 2 \text{ O}$, pl. bór, szilícium esetében vagy ha több 1,3-diketon van a komplex ionban, pl. $\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3^-$. U/VI/-tal tehát $\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, vagy $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]^-$ keletkezik. A komplex iont tartalmazó vegyületek vagy a komplex molekulák vízben rosszul, szerves oldószerben jól oldódnak, utóbbi típusú vegyületek közül számos bomlás nélkül szublimál.

Acetilacetonátok általában a következőképpen állíthatók elő: 1. fém és diketon közvetlen reakciója útján (pl. Na, Cu), 2. megfelelő fémvegyület (oxid, karbonát, esetleg acetát) és diketon egymáshatásával, 3. fémsó vizes oldatának és vizoldható diketonátnak elegyítésével.

Az irodalomban U/IV/ és U/VI/ acetilacetonát előállítását elsőnek W. Biltz [6] írja le. Eljárása igen egyszerű volt, U/IV/ ill. U/VI/ acetát vizes oldatát acetilacetonnal és nátriumkarbonát oldattal elegyítette, a kivált tapadékot leszűrte. Később más szerzők [10] megállapították, hogy az ily módon előállított U/IV/ vegyület mindig tartalmaz U/VI/-ot. H. Albers [10] megkísérelte az U/IV/ vegyület előállítását UCl_4 oldat és acetilaceton egymásra hatásával. Az UCl_4 -t U(OH)_4 sósavas oldásával állította elő. Azt tapasztalta, hogy a reakció során fejlődő sósav bontja a komplexet. Tiszta U/IV/ acetilacetonátot dibutiléteres oldatban, levegő, nedvesség és fény kizárása mellett U/IV/-propionát és acetilaceton elegyítésével állított elő. Egyéb fémek acetilacetonát komplexeinek előállításával [5] és a reagenssel, mint extrahálószerrel foglalkozó [4] könyvek leírása alapján H. Albers előírásánál egyszerűbb módszerrel próbálkoztunk. Eljárásunk a következő volt: először is a 2,4-pentán-dion Na- vagy NH_4 -sóját állítottuk elő. Frissen desztillált kb. kétszeres térfogatu vízzel elkevert diketonhoz bürettából állandó keverés közben cseppenként 10-12 %-os Na_2CO_3 , NaOH, vagy NH_4OH olda-

tot adagoltunk, míg a kezdetben elkülönült két fázis közötti határfelület eltűnt és homogén oldatot kaptunk. Az $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 424,2$) oldatát Na-ditionittal redukáltuk és szűrés után Na-acetilacetonát oldat feleslegével elegyítettük.

1 g-atomsúlynyi urán 4 mól diketonnal lép reakcióba. Reagensfelesleg biztosítása érdekében 2 g U-sót 4 ml diketonnal elegyítettünk, ami kb. a szükséges mennyiség kétszeresét jelenti. Elegyítéskor zöldes-sárga csapadék vált ki, melyet szűrtünk és hideg vízzel mostunk. A termék tisztítása benzolból frakcionált kristályosítással történt.

Az $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ molekulásúlya $M = 634,2$, számított U-tartalma 37,5 %. A készítmény urán-tartalmát térfogatos mikromódszerrel, hidrogénperoxidos fotometriás és morinos fotometriás módszerrel ellenőriztük. Eredményül 40 % körüli U-tartalmat kaptunk. A meghatározásokat igen kis bemérésekből végeztük a rendelkezésre álló anyag kis mennyiségére való tekintettel. Annak ellenére, hogy analíziseink szerint a vegyület a számítottnál több uránt tartalmaz, megállapítható, hogy a komplex összetétele közelítőleg megfelel képletének.

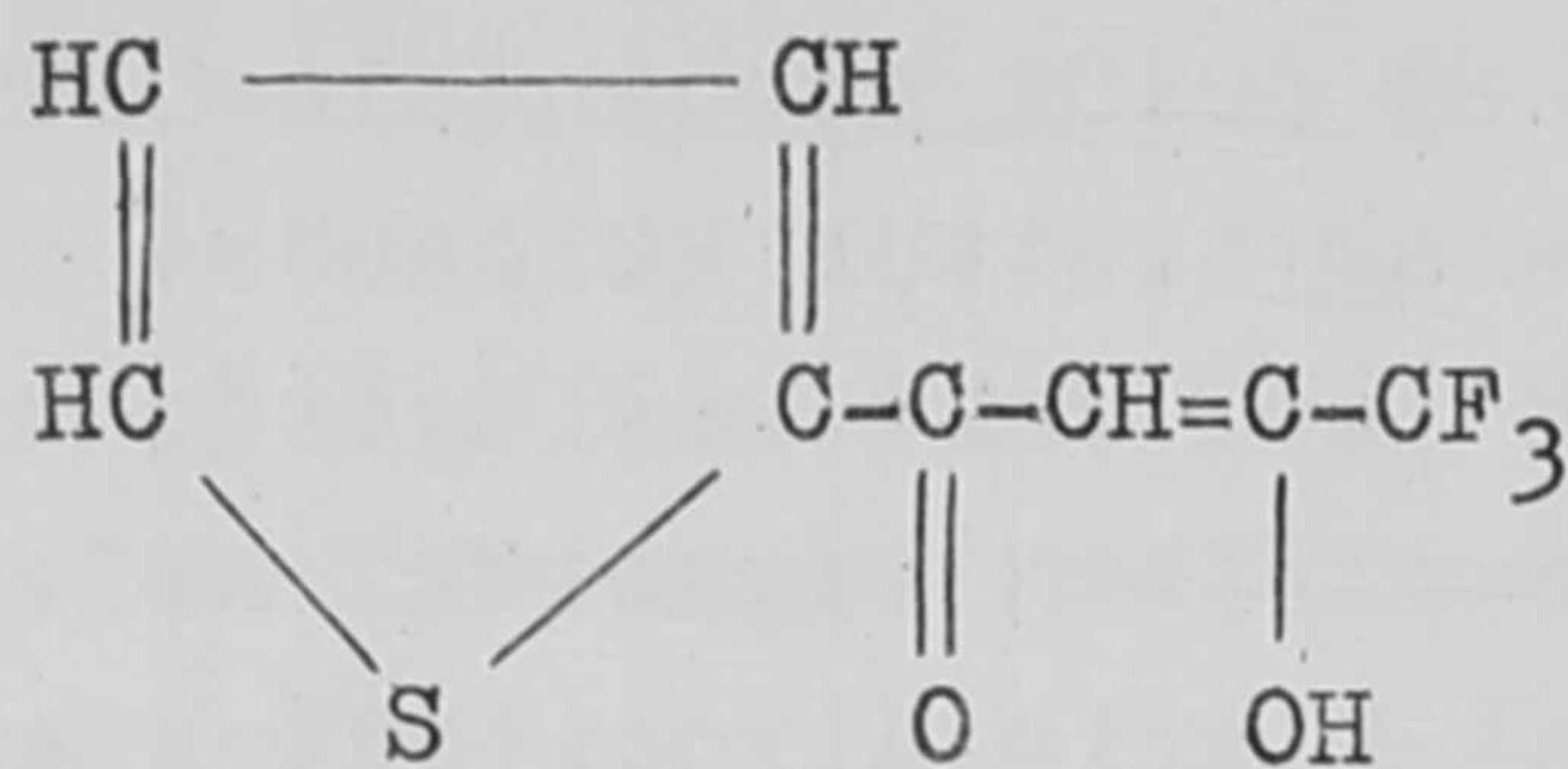
Az U/IV/-acetilacetonát készítmény viselkedését megfigyeltük mikroszkóp alatt Kofler-blokkban melegítve. A komplex színe 120°C körül megváltozott, kristály-élei 220°C körül kezdtek legömbölyödni, megolvadását még 240°C -on sem észleltük, de mennyisége állandóan csökkent. Valószínűleg bomlott vagy szublimált. Irodalmi adatok szerint $1 \cdot 10^{-5}$ Hg mm nyomáson a vegyület 140°C -on szublimálható kielégítő sebességgel.

U/VI/-acetilacetonát előállítását némileg az előbbitől eltérő módon oldottuk meg, amennyiben az oldatok összetöltésével egyidőben benzolt is adtunk az elegyhez. Így a keletkezett komplex azonnal extrahálódott. 10 g U-sót 100 ml vízben oldottunk, és 30 ml acetilacetont adtunk hozzá. Az oldat narancsszínű lett. Kevés benzollal összerázva a vizes fázis elszintelenedett. A benzolos fázisból háromszoros térfogatu petroléter hatására narancssárga kristályok váltak ki. A vegyületet szűrés és petroléteres mosás után levegőn számitottuk.

Kofler-blokkban vizsgálva az U/VI/-vegyület 250°C -ig semmi változást nem mutatott. A vegyület várhatóan nem szublimálható. Etanolban kitűnően oldódik.

Feltehető, hogy a nem szublimálható U/VI/-acetilacetonát szerves vegyületekben való oldhatósága miatt egyéb eljárásokkal alkalmazható lesz vékony aktiv rétegek előállítására.

A szerves vegyületek hidrogénjét fluorral helyettesítve azok stabilitása általában nő és olvadáspontjuk csökken. A vegyületek ezen tulajdonságait fémkomplexeikre is gyakran átviszik. Ujabban sokoldalú alkalmazást nyert extrakción alapuló elválasztás, preparatív, analitikai és fizikai-kémiai vizsgálatok céljára egyaránt a tenoiltrifluoraceton (TTA) [4]. Szempon-tunkból is jelentős enol formája:

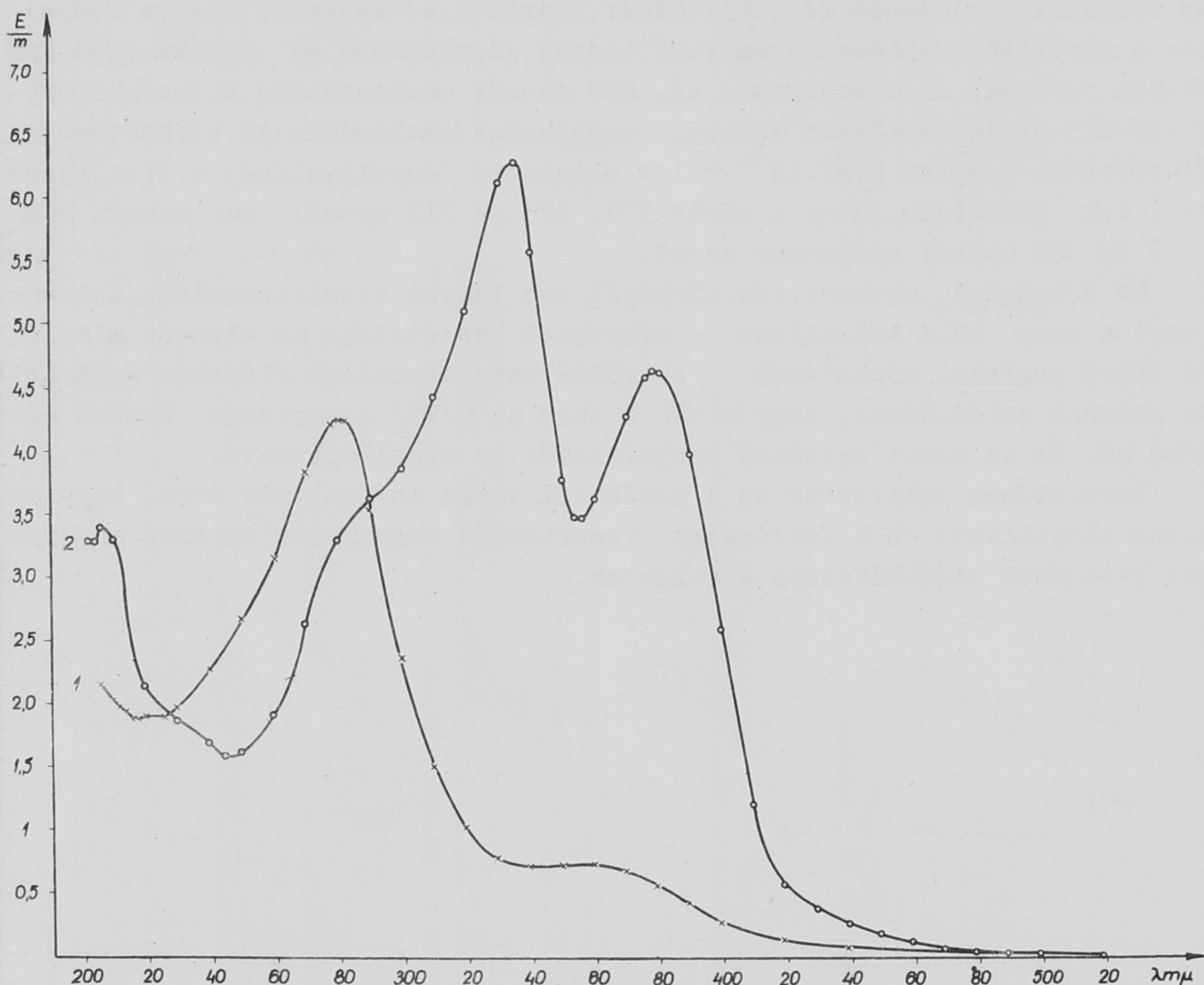


Molekulasúlya $M = 222$, o.p. = 43°C . Vizes oldata gyenge sav, $K_d = 6,7 \cdot 10^{-7}$, benzolban jól oldódik.

Urán, plutonium, cirkónium stb. extrakciójára is alkalmazzák [7,8,9].

Fém-komplexei vízben rosszul, szerves oldószerekben jól oldódnak. Feltelezhetjük, hogy acilacetátos kolloidum oldatban oldva az U-TTA-t és vízre cseppentve az elegyet, vékony aktiv hártya állítható elő.

Számítás szerint a 4 vegyértékű U-komplex előállításához egy súlyrész U mintegy 3,7-szeres mennyiségű TTA-val reagál. Kb. 0,5 mg/ml (0,002 m)



1. ábra

1. Az U/VI/ acetilacetónát etanolos oldatának szinképe etanol ellenében felvéve.
2. U/VI/ tenoiltrifluoracetónát etanolos oldatának szinképe etanol ellenében felvéve. $d = 1 \text{ cm}$

U/IV/-tartalmu vizes és 0,2 %-os (0,01 m) benzolos TTA oldatot készítettünk. Az oldatok azonos térfogatát elegyítettük különböző pH-n és a komplexet benzollal extraháltuk. A hatásfok nem volt kielégítő, ezért 50-szer töményebb benzolos TTA oldattal több részletben végeztük az extrakciót. A terméket a benzol lassu elpárologtatásával kikristályosítottuk az oldatból.

0,1 g U/VI/-ot tartalmazó kb. 5 ml semleges vizes oldatot választótölcsérben 0,5 mólos benzolos TTA 2, majd 1-1 ml-es részleteivel extraháltunk. Extrakció előtt az oldatot Na-acetáttal tompítottuk. A benzolos fázisból már extrakció közben narancsvörös tük alakjában kivált az uranil-TTA komplex. A benzolos oldatból az oldószert elpárologtatva újabb kristályok nyerhetők. A csapadék alkoholban élénk sárga szinnel igen jól oldódik.

SzF-4 spektrofotométeren felvettük az U/VI/ acetylaceton és tenoiltetrifluoraceton komplexének abszorpciós spektrumát 200 és 500 $m\mu$ hullámhossz tartományban. Az ábra 1.sz. görbéje az uranilacetylacetonát $2,96 \cdot 10^{-4}$ mólos etanolos oldatának fényelnyelését ábrázolja. Látható, hogy a fényelnyelés a rövidebb hullámhosszak felé lassan nő, 365-330 $m\mu$ között igen kis mértékben csökken, majd rohamosan nő. 280 $m\mu$ -nál maximumot ér el az abszorpció, 220-215 $m\mu$ -ig meredeken csökken, majd kissé emelkedik. Az U/VI/-tenoiltetrifluoraceton komplex $2,24 \cdot 10^{-4}$ mólos oldatának fényelnyelését a 2.sz.görbe tünteti fel. Láthatjuk, hogy a görbe 378, 325 és 212 $m\mu$ -nál maximumot, közben 355 és 345 $m\mu$ -nál minimumot mutat.

Az $U(C_5H_7O_2)_4$ abszorpciós görbét nem tudtuk hiteltérdemlően felvenni, mert a szép zöld kristályok - melyeknek összetétele az elemzés alapján közelítőleg megfelel képletének - etanolos vagy benzolos oldatban egyaránt olyan gyorsan oxidálódnak, hogy mérés közben az U/VI/ mennyisége lassan alandóan nő. Ez az oldat színének sárgulásából is megállapítható.

Bevezetőben említettük és a későbbiek során is utaltunk arra, hogy az általunk előállított és a fentiekben ismerttetett vegyületek sugárzó anyagok vékony rétegének előállítására alkalmasak.

I r o d a l o m

- [1] National Nuclear Energy Series, Div. IV., Vol. 14B, Seaborg G.T., Katz J.J., Manning W.M., The Transuranium Elements, II. 1149-1184 pp.; McGraw-Hill, New York, 1949.
- [2] U.ott I. 855 pp.
- [3] Krishen A., Freiser H., Analyt.Chem. 29, 288 /1957/
McKaveney J.P., Freiser J.P., Analyt.Chem. 29, 290 /1957/
- [4] Morrison G.H., Freiser H., Solvent Extraktion in Analytical Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1957. 157.old.
- [5] Inorganic Shynteses, Vol. II., 10-16, 17-19, 25-26, 119-125; Vol. V., 56, 120. McGraw-Hill, New York, 1946.
- [6] Biltz W., Clinck J.A., Z.anorg.Chem. 40, 218 /1904/
- [7] Az atomenergia békés felhasználásával foglalkozó I. genfi Nemzetközi Konferencia, VII.kötet, 881. pp, 1955.
- [8] Huffman E.H. és munkatársai: J.Am.Chem.Soc. 71, 3179 /1949/
- [9] Connic R.E., McVey W.H., u.ott 3183.p.
- [10] Albers H. és munkatársai: Chem.Ber. 85, 267 /1952/

Erkezett 1959. január 27.

KFKI Közlemények 7.évf. 1-2.szám, 1959.

A FÁZISHATÁROKON VÉGBEMENŐ REAKCIÓKRÓL^{*}

Irta: M.M.Pavljucsenko /Szovjetunió, Minszk/

Belorussz Állami Egyetem, Fizikai-kémiai és Kolloid-kémiai Tanszék
vezetője

Összefoglalás

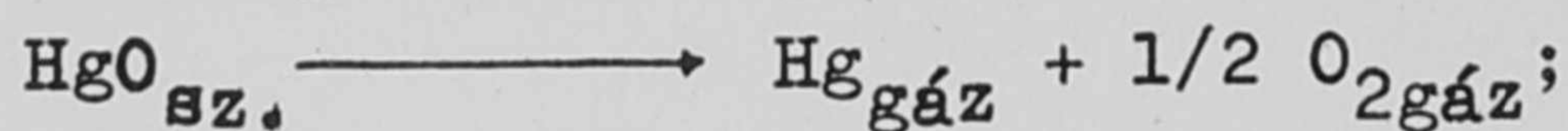
A fázishatárokon végbemenő heterogén reakciótipusokra a szerző új klasszifikációs módszert javasol, valamint magyarázza azt a jelenséget, hogy a fenti reakciók a szilárd testek felületén és nem azok belsőjében mennek végbe.

A két, vagy több fázist elválasztó határzónákban végbemenő reakciók eléggé elterjedtek és gyakrabban találkozhatunk velük, mint a gázfázisban vagy az oldatokban végbemenő homogén reakciókkal. Sok, a fázishatárokon lejátszódó reakciónak nagy gyakorlati jelentősége van. Az ilyen, gyakorlati szempontból is érdekes reakciókra példaként megemlítjük a kohókban végbemenő öntöttvas vagy egyéb fémek előállítását célzó fémoxidok redukcióját, építőanyagok előállítását célzó reakciókat, robbanóanyagok bontását szolgáló reakciókat, az ezüstbromid bomlását, amely a fényképezési folyamat alapját képezi, sók és egyéb anyagok bontását katalizátorok előállítása céljából stb. Valamennyi olyan kémiai reakciót, amely két anyag részvételével megy végbe a következő hat csoportra lehet osztani:

- | | |
|--------------------------|------------------------------|
| 1. Szilárd + szilárd | 4. Cseppfolyós + cseppfolyós |
| 2. Szilárd + cseppfolyós | 5. Cseppfolyós + gáz |
| 3. Szilárd + gáz | 6. Gáz + gáz |

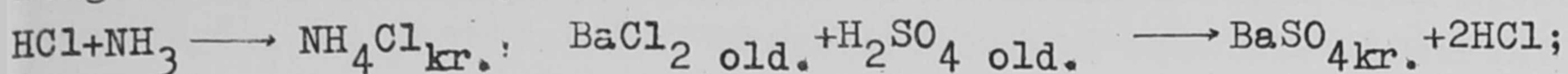
A fenti hat csoport közül csak a hatodik csoporthoz tartozó reakciók folynak le homogén fázisban, valamint részlegesen a negyedik csoporthoz tartozó reakciók is abban az esetben, ha az egyik anyag oldva van a másikban. A többi négy csoporthoz – és részben a negyedik csoporthoz – tartozó reakciók a fázishatárokon mennek végbe. A fázishatárokon végbemenő reakciókat Sz.Z. Roginszkij klasszifikációja alapján a következő csoportokra lehet felbontani:

1. Olyan reakciók, amelyek alkalmával a kiinduló reagens kristályrácса megbomlik és gázalaku termék keletkezik, pl. higanyoxid bomlása:

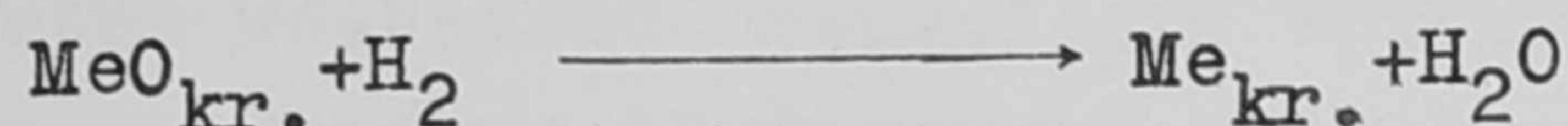
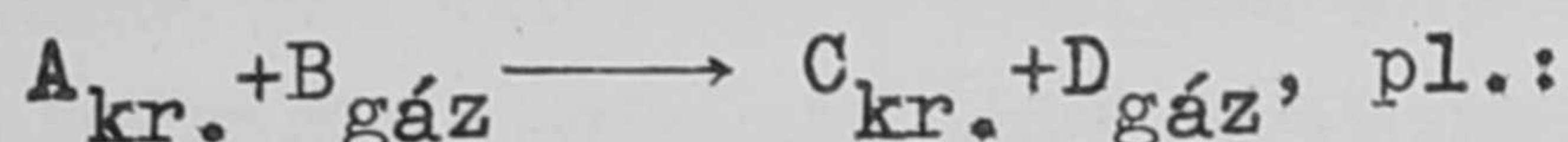
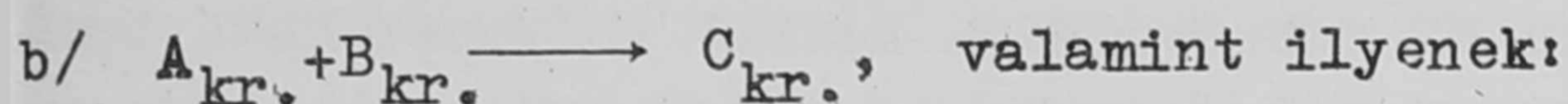
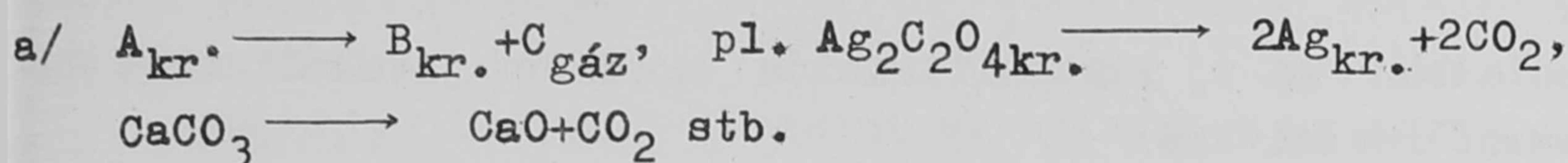


^{*} A Központi Fizikai Kutató Intézet Kémiai Osztályán 1958.november 10-én megtartott előadás.

2. Olyan reakciós, amelyek következtében a gázalaku vagy cseppfolyós reagensekből kristályos reakciótermék keletkezik. Pl.:



3. Olyan reakciók, amelyek következtében a kristályrács megbomlik és újabb kristályrács keletkezik. Az ilyen reakciótipusok leginkább elterjedtek és a következőképpen mennek végbe:



A négyes típusu reakciókhoz Garner szerint olyan reakciók tartoznak, amelyek következtében a reagáló anyagok kristályrácsa nem bomlik meg és nem keletkezik új kristályrács. A szilárd termék a reagáló anyaggal szilárd oldatot képez. Miként a mi kísérleteink, - de más szerzők kísérletei is - bizonyítják, ilyen reakciótipusokhoz tartoznak a bárium- és a kalciumperoxid bomlása a következő reakció szerint: $\text{BaO}_2 \longrightarrow \text{BaO} + 1/2 \text{O}_2$, egyes ammóniákátok keletkezése, valamint a chemoszorpcióval kapcsolatos folyamatok stb.

A fázishatárokon végbemenő reakciók tanulmányozása, az egész folyamat egyes stádiumokra való felbontása és a kémiai folyamat részleteinek tisztázása nagy nehézségekkel jár, de mindamellett ennek nagy elméleti jelentősége van. Ezen reakciók mechanizmusának tanulmányozása, úgy gondoljuk, sokkal bonyolultabb, mint a homogén reakciók mechanizmusának tanulmányozása, először azért, mert a fenti reakciók a kémiai folyamaton kívül kristályosodási folyamatokat is magukban foglalnak, másodsor pedig azért, mert ezekben a reakciókban reális kristályok vesznek részt, amelyek elmélete még nincs eléggé tisztázva.

Az általunk felhozott, a fázishatárokon végbemenő reakciótipusok a következő alapvető stádiumokat foglalják magukban:

a/ a gázalaku vagy cseppfolyós anyagokat elválasztó határon végbemenő diffúziót, egyes esetekben a fázishatárról való diffúziót, de sok esetben mindkét típusu diffúziót;

b/ a fázishatáron végbemenő reagensek adszorpcióját;

c/ kémiai folyamatot;

d/ a kiinduló anyag kristályrácsának felbomlását vagy a reakciótermék kristályrácsának képződését. Számos esetben mindkettő előfordulhat. Következésképpen az ilyen típusu kémiai reakciók magukban foglalják a kristályosodási stádiumot - a csirák képződését és növekedését. Ahhoz, hogy helyesen értelmezzük a folyamatok kémiáját, semmiképpen sem szabad szem előtt tévesztelnünk a kristályosodási stádiumot és a fázisátmenetekről szóló modern elképzelést.

A kísérlet folyamán észlelt reakciósebességet a leglassabb stádium sebessége szabja meg. Ilyen stádium lehet az egész folyamatban a következő:

1. A változást előidéző kémiai folyamat.

2. Az új fázis csiraképződésével vagy az anyakristály bomlásával összefüggő kristályosodás.

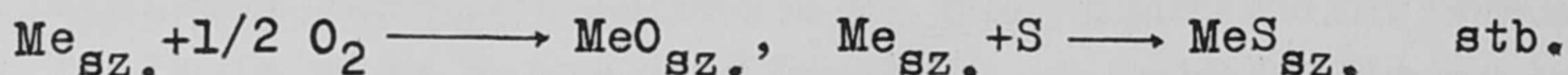
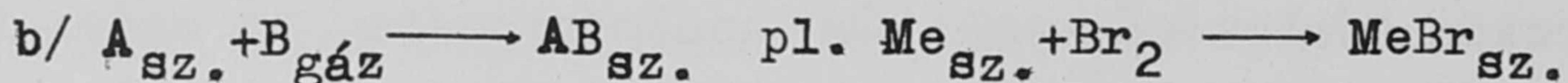
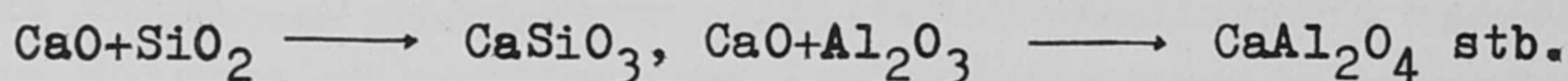
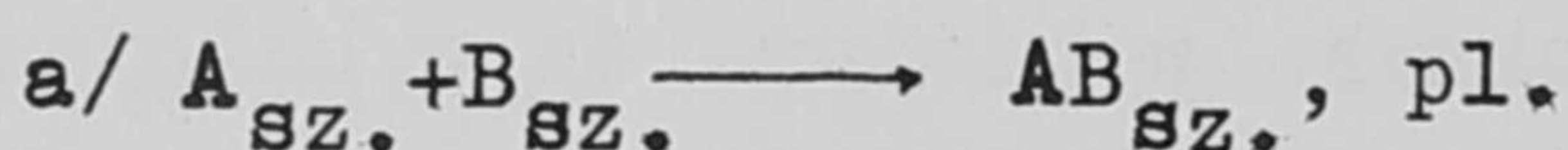
3. A reagáló anyagok diffúziója a határfelülethez vagy azok eltávolodása a felülettől.

Ezzel kapcsolatban mi új klasszifikációs módszert javasoltunk a fázishatárokon végbemenő reakciókra.

1. Olyan reakciók, amelyeknek sebességét a kémiai folyamat határozza meg. Ide tartoznak a komplex vegyületek és sók bomlási reakciói: karbonátok, permanganátok, kristályhidrátok, robbanóanyagok stb. bomlási reakciói. Az ehhez hasonló reakciókat ezután a kinetikus területen lejátszódó reakcióknak fogjuk nevezni.

2. Olyan reakciók, amelyeknek sebességét a diffúziós folyamatok határozzák meg. Ez azt jelenti, hogy a folyamat egészét a diffúziós stádium irányítja.

Ehhez a csoporthoz a következő típusú reakciók sorolhatók:



A b/ típusú reakciók mechanizmusának korszerű elméletei szerint nem a metalloidd vagy a fém molekuláinak vagy atomjainak a diffúziója megy végbe a kristályrácsban keresztül, hanem a fémek ionjainak és elektronjainak a diffúziója. Idetartoznak azok a reakciók is, amelyek folyamán szilárd oldatok keletkeznek. Az ilyen reakciókat mi a diffúziós területen lejátszódó reakciónak fogjuk nevezni.

3. A harmadik átalakulási folyamathoz tartoznak azok a reakciók, amelyeknek sebességét a kristályosodás folyamata határozza meg. Ide tartoznak a polimorf átalakulások, a gáz-átalakulások, de több kutató úgy tartja, hogy a kristályhidrátok, ammóniákátok keletkezési sebességét szintén az új fázis csiraképződése határozza meg és nem a komplexképződés kémiai folyamata. Azonban a mi kísérleteink, amelyekben az ammóniákátok szilárd sóból és gázalaku ammóniumból való képződési reakcióit vizsgáltuk, azt mutatták, hogy ebben az esetben a reakció sebességét a komplexképződés sebessége határozza meg.

4. A negyedik tipushoz tartoznak azok a reakciók, amelyek sebességét úgy a kémiai folyamat, mint a diffúziós folyamat is meghatározza. Az ilyen reakciókat mi a diffúziós-kinetikus területen lejátszódó reakciónak fogjuk nevezni. Amint ezt a mi kísérleteink is bizonyítják, sok ammóniákát keletkezése a diffúziós-kinetikus területen megy végbe.

Természetszerűleg felvetődik a kérdés, megvan-e a lehetőségünk arra, hogy kísérletileg ki tudjuk mutatni, milyen folyamat határozza meg a reakció sebességét. Az esetek tulnyomó többségében erre megvan a lehetőség a reakció lefolyási sebessége megmérése útján. Elméletileg le lehet vezetni több egyenletet, amelyek azonban csak azokra a reakciókra érvényesek, melyek sebességét a kémiai folyamat határozza meg. Abban az esetben, ha a kísérleti adatok kielégítik ezeket az egyenleteket, úgy a reakció a kinetikus területen megy végbe.

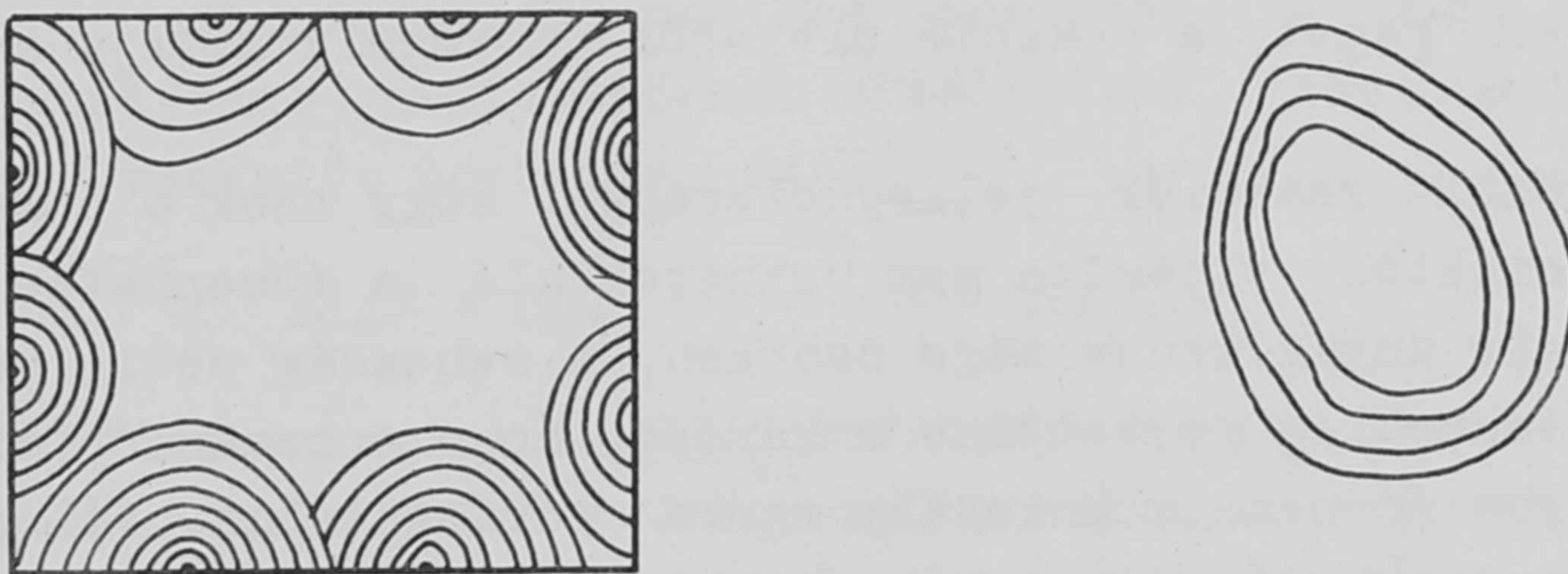
Ugyanigy le lehet vezetni egyenleteket az olyan reakciókra is, amelyek sebességét a reagáló anyagok határzónában végbemenő diffúziója határozza meg. Abban az esetben, ha a kísérleti adatok kielégítik ezt az egyenletet, úgy a reakció a diffúziós területen megy végbe.

Olyan egyenleteket is levezettünk, amelyek a diffúziós-kinetikus területen végbemenő reakciókra érvényesek, valamint olyanokat, amelyek az olyan reakciókra érvényesek, melyek sebességét az új fázis csiraképződési sebessége határozza meg.

Egyes esetekben a kristályosodási stádiummal limitált folyamatokra vonatkozó egyenletek megegyeznek a kémiai folyamattal meghatározott reakciókra vonatkozó egyenletekkel. Ebben az esetben a hőmérsékleti együtthatóval meg lehet határozni azt a stádiumot, amely befolyásolja az egész folyamatot.

Igy, ha néhány egyenlet segítségével analizáljuk a kapott kísérleti adatokat és a hőmérsékleti együtthatót, meghatározhatjuk az egész folyamatot befolyásoló stádiumot.

Az általunk vizsgált reakciók két, vagy több fázis határán játszódnak le. Példaként az olyan reakciókra, amelyek a kinetikus területen mennek vég-



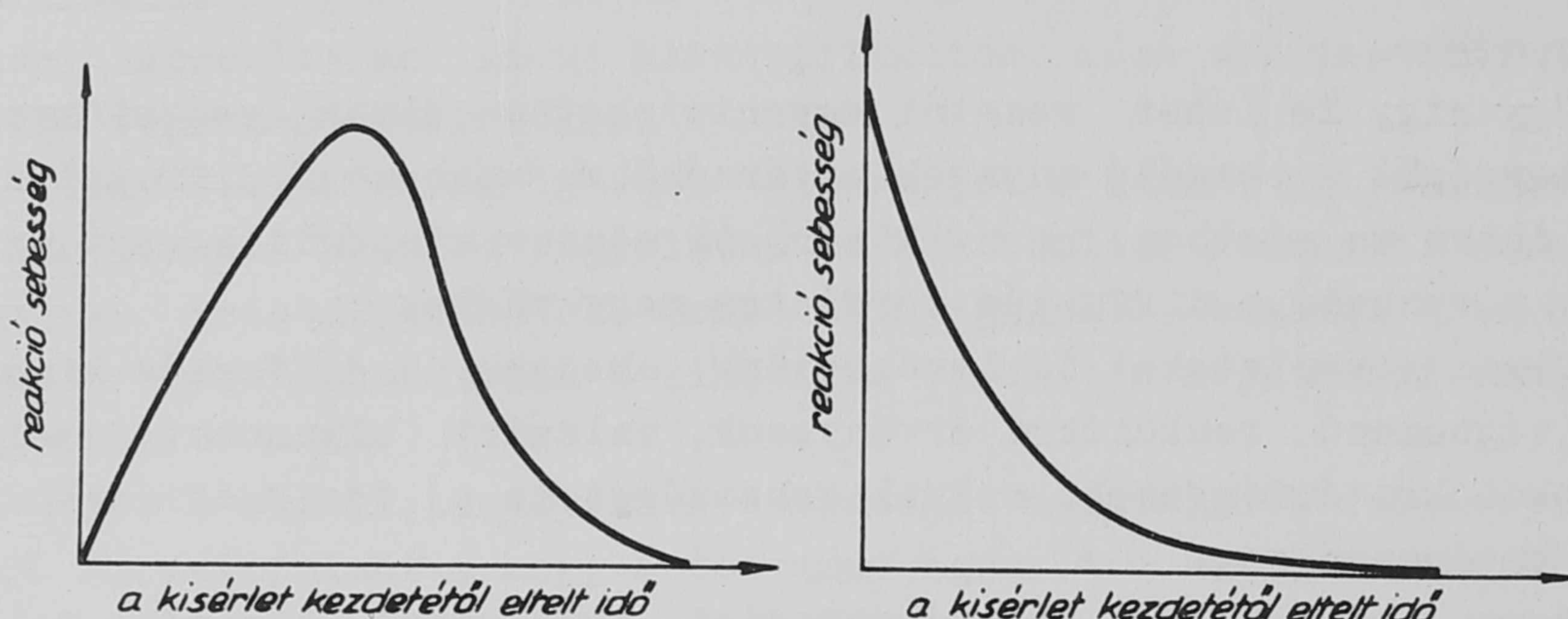
1. ábra

be (ez azt jelenti, hogy a reakciók sebességét kémiai folyamat határozza meg) fel lehetne hozni sók bomlási reakcióit, pl. permanganátok, oxalátok stb. bomlását. Ezek a reakciók nem a kristályok egész térfogatában mennek végbe, hanem, amint ez az 1. ábrán is látható, csak a fázishatárokon.

Egyes esetekben a reakció a felületnek csak egyes pontjain kezdődik el és innen terjed egyre beljebb a kristály belseje felé, más esetekben viszont a kristály egész felületén elkezdődik a reakció. Az is megtörténik, hogy a kristályok nem egyidőben lépnek reakcióba, hanem a valószínűségi tör-

vény szerint oszlanak el. Ugyanigy a reakciós centrumok a felületen szintén a valószínűségi törvénynek megfelelően az időben eltolódva képződhetnek.

Ha ilyen reakciók esetén a koordináta rendszer egyik tengelyén a sebességet, a másikon pedig a reakciók kezdeti idejét vesszük fel, úgy a 2. ábrán látható görbéket kapjuk.



2. ábra

Minden esetben - egy kivétellel - egy meghatározott ideig a fázisokat elválasztó határ értéke megnő, a reakció sebessége először szintén nő, majd csökkenni kezd. Abban az esetben, ha a reakció valamennyi kristály egész felületén elkezdődik, gyakorlatilag már a kezdeti időben maximális méretű lesz ez a határfelület és a reakció sebessége a kezdeti időben a legnagyobb, majd csökken. Minden ilyen esetben rendelkezünk olyan egyenlettel, amely jól kifejezi a reakció lefolyását. Az egyik ezen egyenletek közül a leguniverzálisabb: $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$, amely a reakció elejétől a végéig leírja annak lefolyását.

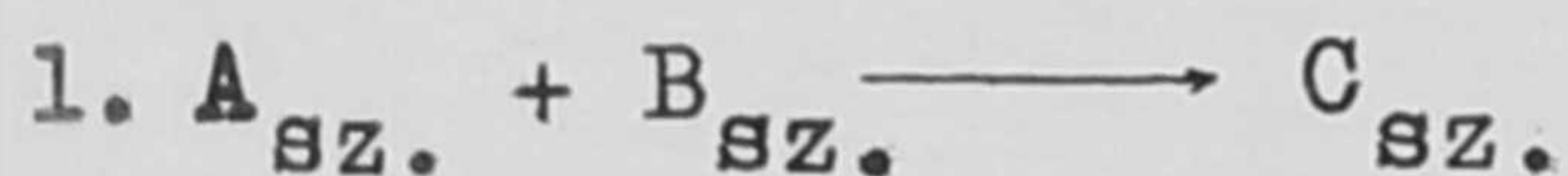
A fent közölt reakciók jellegzetessége, hogy azok a homogén fázisban lejátszódó reakcióktól eltérően nem vethetők alá a tömeghatás törvényének, azaz a nem reagált anyag mennyisége csökken, a sebesség pedig nő.

Természetszerűleg felvetődik a kérdés, hogy a reakció miért a fázishatáron megy végbe és nem a kristály egész térfogatában. Valószínű, hogy a fázishatáron elhelyezkedő részecskék reakcióképessége nagyobb, mint azon részecskéké, amelyek a kristály belsejében helyezkednek el. Felvetődik a kérdés, hogy miért nagyobb a fázishatáron lévő részecskék reakcióképessége, mint a kristály belsejében. Erre a kérdésre különböző választ adnak. Egyesek úgy gondolják, hogy a fázisokat elválasztó határon a reagáló részecskék deformálódnak, ami reakcióképességüket megnöveli. Mások azt állítják, hogy a döntő tényező az új fázis csiráinak a képződése. Amint az új fázis csirája már megvan, úgy a továbbiakban a kristály növekszik és a reakció a határon megszűnik. Egyesek pl. azt állítják, hogy a fázisok közötti határzónában azért mennek végbe folyamatok, mert az új fázisnak olyan strukturája képződik, amely az elemi kristályrácsok orientációja és méretei szerint megegyezik a kiindu-

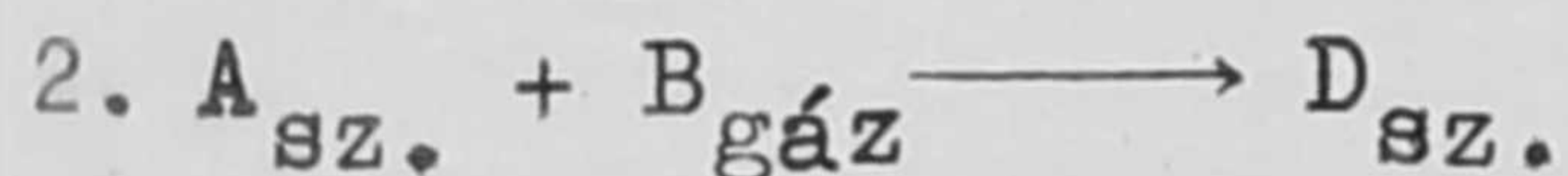
ló szilárd anyag strukturájával. Ezért nincs szükség munka befektetésére az új fázis csiraképződéséhez.

A szerző más állásponton van a fázishatárokon lejátszódó reakciókat illetően. A reakció azért megy végbe a szilárd testek felületén és nem azok belsejében, mert a felületen elhelyezkedő részecskék kristályráccsal való kötése lényegesen gyengébb mint a kristály belsejében lévő részecskék kötése és ezért az előbbiek reakcióképessége nagyobb. Főleg azoknak a részecskéknek nagy a reakcióképessége, amelyek közvetlenül a rács vagy a kristály hibahelei környékén helyezkednek el. Az ilyen helyeken kezdődő reakciók úgy indulnak, hogy az ezen a határfelületen elhelyezkedő nagy reakcióképességgel rendelkező részecskékből új határfelület keletkezik. Így tehát a reakció sebességének növekedése, a reakció lefolyása és megszűnése a felületen a reagáló szilárd test kristályos strukturájában keresendő. A struktúra bomlása a reakciók olyan sajátosságainak megszűnéséhez vezet, amelyek jellemzők ugyanarra a kémiai reakcióra, az adott strukturával rendelkező szilárd anyagokkal.

A második csoporthoz olyan reakciók tartoznak, amelyek a diffúziós területen mennek végbe. Sematikusan az ilyen reakciókat a következőképpen képzelhetjük el:

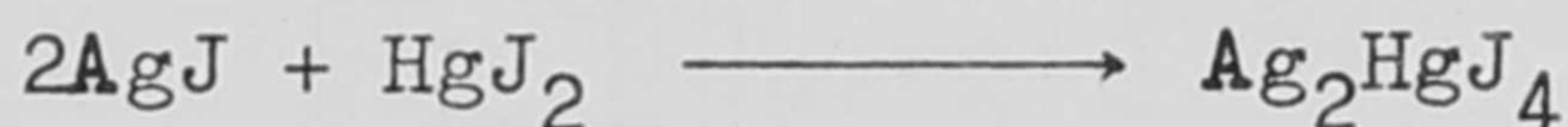


Ezek lefolyása a következő egyenlettel jellemezhető:

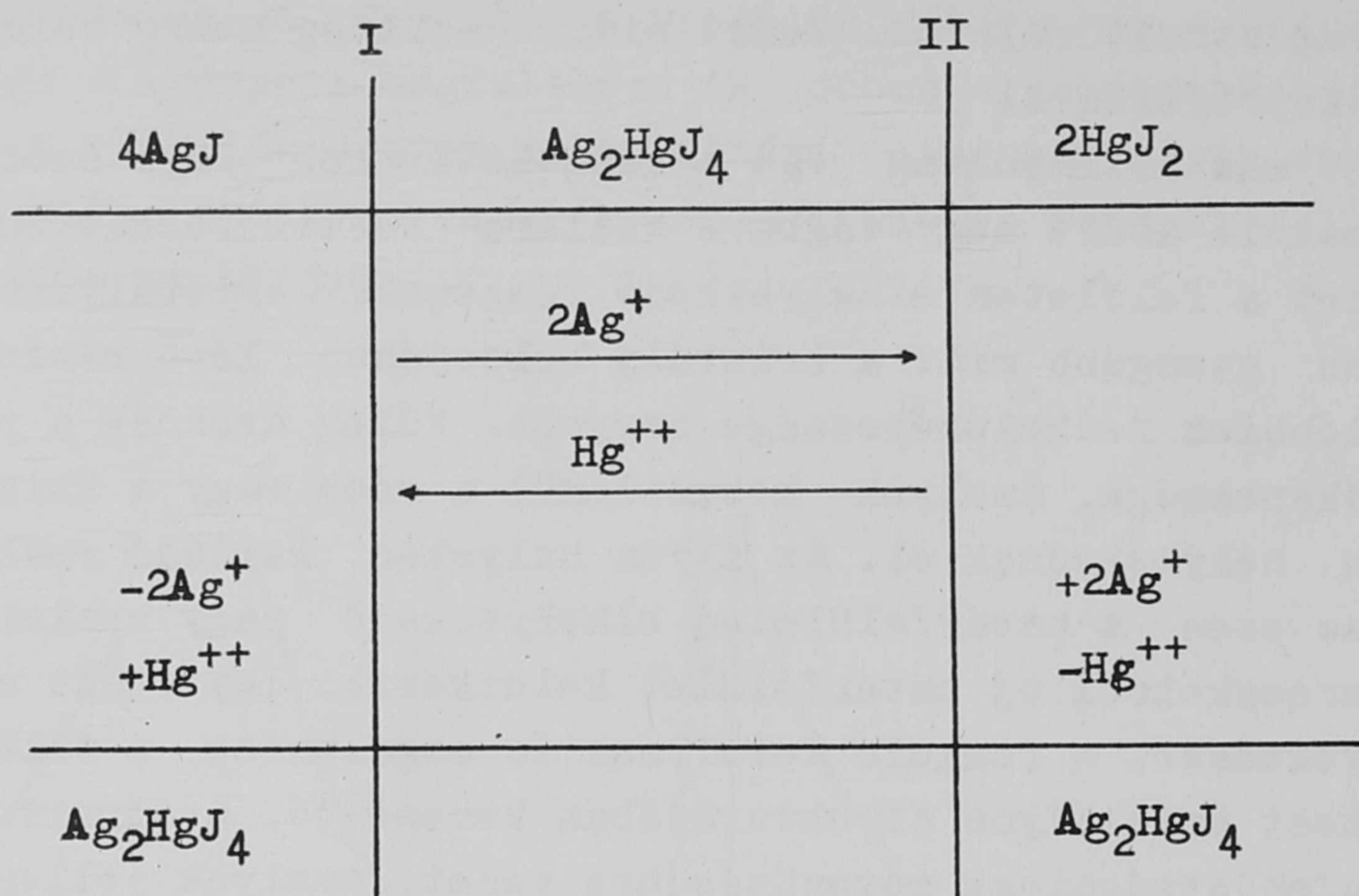


$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y}, \text{ vagy } y^2 = kt.$$

Abban az esetben, ha a reakció porszerű anyaggal megy végbe az y helyett írhatjuk: $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$ és ekkor $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = K' \sqrt{t}$, ahol α - a t időpillanatig reakcióba lépett anyagmennyiség. Abban az esetben, ha szilárd anyag reagál ionos ráccsal rendelkező szilárd anyaggal, az ilyen reakciók mechanizmusát a kristályrács megbomlásának elméletével lehet magyarázni. Példaként a következő reakciót hozhatjuk fel:

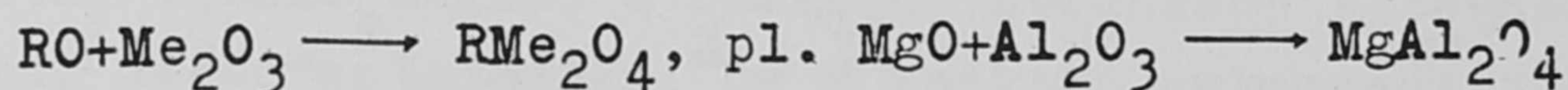


Az AgJ , HgJ_2 , valamint Ag_2HgJ_4 kristályrácseit megbontják az ezüst-, valamint a higany-ionok. Az α - AgJ -ban az ezüstionok majdnem teljes mértékben a rácspontok között helyezkednek el, míg a rácspontokon csak a jód-ionok találhatóak. Mivel az ezüst-, valamint a higany-ionok mérete kisebb mint a jód-ionoké és sok közülük a rácspontok között helyezkedik el, ezért az ezüst és a higany-ionok a deformáló részecskék, amelyek mozgathatóságához kevesebb energia szükséges, mint a jód-ionokéhoz. A reakció lefolyását a következő sémával lehetne ábrázolni:

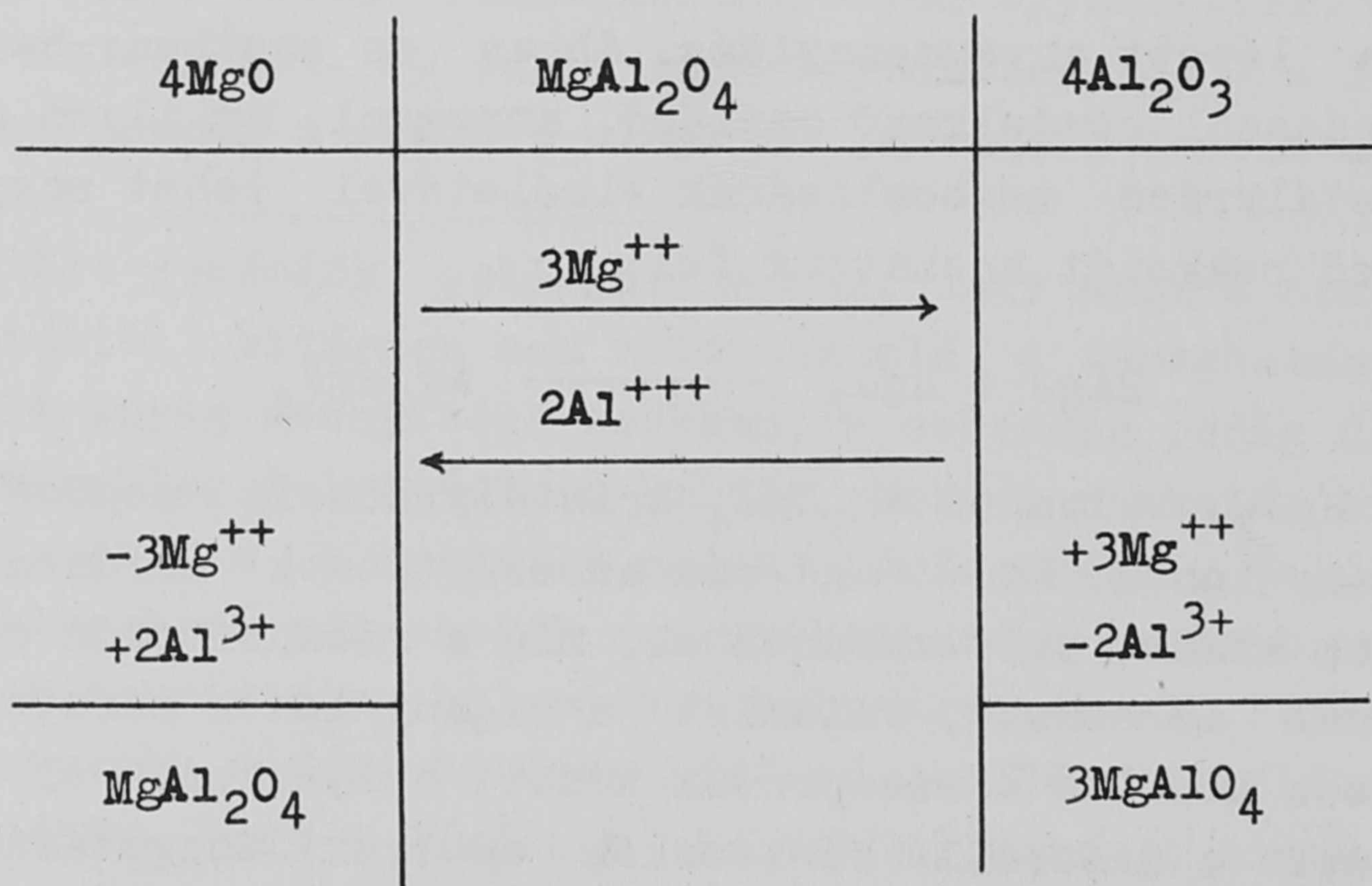


Az ionok diffúziója az Ag_2HgJ_4 reakciótermék kristályrácsán keresztül megy végbe, amely azonnal képződik, mihamarabb az AgJ a HgJ_2 -vel kontaktusba lép és a reagáló anyagokat elválasztja egymástól.

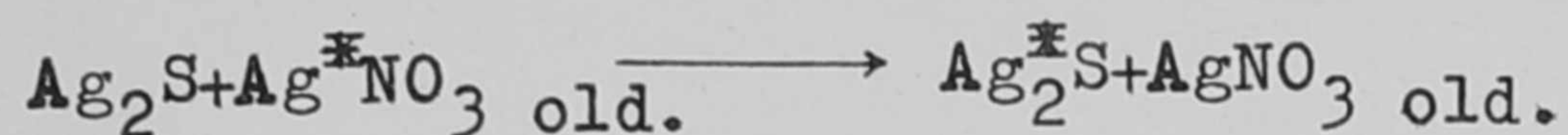
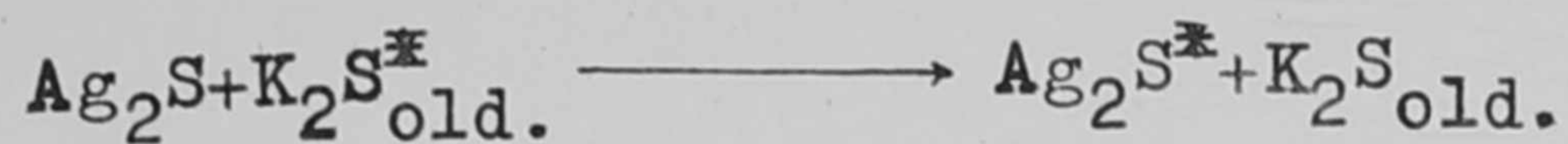
A reakció úgy az I mint a II határon végbemegy. Az ilyen típusú reakciókhoz tartozik a következő reakció:



A fenti reakciók lefolyásának mechanizmusát a következőképpen lehetne ábrázolni:



A reakció olyan hőmérsékleti tartományban megy végbe, amelyben a kristályoknak ionos vezetőképességük van. Sok egyéb kicserélődési reakció a fent vázolt mechanizmus szerint megy végbe. A szilárd fázisban végbemenő izotópcseré kezdetben a kinetikus területen, majd a diffúziós területen folyik le és a reakció sebességét a kicserélődő ionok kristályrácsban való diffúziós sebessége határozza meg. Pl.:



A reakció az $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{sz.}} \mid \text{K}_2\text{S}_{\text{old.}}$ határon is végbemegy.

Igy tehát, a fázishatárokon végbemenő reakciók egyes esetekben a felületen elhelyezkedő részecskék nagy reakcióképességével, más esetekben viszont a kémiai reakcióhoz szükséges reagáló anyagok érintkezési helyeivel magyarázható. A radioaktív izotópok alkalmazása ezen reakciók tanulmányozásához lehetőséget nyújt mélyebben behatolni e reakciók mechanizmusának megértésébe.

Érkezett 1959. február 2.

Kiadásért felelős: Jánossy Lajos igazgató

Megrendelve: 1959 VI. 2.

Példányszám: 450

Készült Rotaprint eljárással az MSZ 5601-54 Á és MSZ 5602-55 Á szabványok
szerint 11,75 (Á/5) ív terjedelemben 38 ábrával

FELSŐOKTATÁSI JEGYZETELLÁTÓ VÁLLALAT

Felelős: Heitter Imre

9-719

T. sz.: 9—719